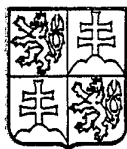


PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

277 344

ČESKÁ
A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ
ÚŘAD PRO
VYNÁLEZY

- (21) Číslo přihlášky: **5251-90**
(22) Přihlášeno: 26. 10. 90
(40) Zveřejněno: 13. 05. 92
(47) Uděleno: 25. 11. 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 01. 93

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁵:
C 07 D 211/58

- (73) Majitel patentu:
VUCHT a. s., Bratislava, CS;
- (72) Původce vynálezu:
Petro Pavol ing., Humenné, CS;
Pavlovčík Milan ing., Humenné, CS;
Danko Peter RNDr., Bratislava, CS;
Vašš František RNDr. CSc., Bratislava, CS;
Rašková Jana RNDr., Bratislava, CS;

- (54) Název vynálezu:
**Spůsob přípravy N,N'-
-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)
hexametyléndiamínu**

- (57) Anotace:
Vyrobený je spůsob přípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu reakciou hexametyléndiamínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónom a s vodíkom vo vodnom prostredí v prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny zahrňujúcej platínu, paládium, nikel a kobalt, pri teplote 5 až 100°C a tlaku 1 až 15 MPa. Výsledná reakčná zmes zbavená použitého katalyzátora sa ochladí na teplotu 5 až 35°C a vyzrážený konečný produkt sa z nej izoluje. Možno ho použiť ako medziprodukt na výrobu oligomérnych svetelných stabilizátorov polymérov.

CS 277 344 B6

Vynález sa týka spôsobu prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu. Ide o známy medziprodukt na výrobu polyamínotriazínových svetelných stabilizátorov syntetických polymérov.

Na prípravu rôznych N,N'-bis(2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidyl)diamínov sa všeobecne využíva reakcia príslušného diamínu s 2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidóm a vodíkom za tlaku a v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora.

V US 4 104 248 je opísaný spôsob prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)etyléndiamínu s použitím platiny nanesej na aktívnom uhlí ako katalyzátora a metanolu ako rozpúšťadla. Riešenie podľa US 4 605 743 využíva ako hydrogenačný katalyzátor kovové paládium alebo jeho oxid a ako reakčné médium vodu, C₁ až C₁₀ alifatické alkoholy, C₂ až C₆ alifatické glykoly alebo ich zmesi. S rovnakými rozpúšťadlami pracuje aj riešenie podľa ich zmesi. S rovnakými rozpúšťadlami pracuje aj riešenie podľa US 4 607 104, ktoré však ako hydrogenačný katalyzátor využíva kovovú platinu, nikel alebo kobalt alebo ich oxidy a 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidón používa v prebytku. Pri všetkých uvedených spôsoboch sa získaný N,N'-bis(2,2,6,6-tetraalkyl-4-piperidyl)diamín izoluje z výslednej reakčnej zmesi odfiltrovaním použitého hydrogenačného katalyzátora a odstránením rozpúšťadla a nečistôt, vrátane nezreagovaných východiskových reakčných zložiek, vákuovou destiláciou. Uvedené známe spôsoby prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)diamínov, vrátane N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu majú viaceré významné nedostatky. Patrí medzi ne najmä značná energetická a investičná náročnosť, súvisiaca s potrebou vákuovej destilácie výslednej reakčnej zmesi, prítomnosť významných množstiev nečistôt a nezreagovaných východiskových surovín v konečnom produkte, podmienená blízkymi teplotami varu, straty na produkte v predkvape apod.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu reakciou hexametyléndiamínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidómom a s vodíkom vo vodnom prostredí, v prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny zahrňujúcej platinu, paládium, nikel a kobalt, pri teplote 50 až 100 °C a tlaku 1 až 15 MPa podľa vynálezu. Podstata vynálezu spočíva v tom, že výsledná reakčná zmes, zbavená použitého katalyzátora, sa ochladí na teplotu 5 až 35 °C a vyzrážaný konečný produkt sa z nej izoluje.

Spôsob podľa vynálezu sa opiera o prekvapujúce a doteraz neopísané zistenie, že N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamín je neobmedzene miešateľný s vodou pri teplote okolo 66,5 °C a veľmi málo rozpustný vo vode pri nižších teplotách. Jeho rozpustnosť vo vode pri teplote 10 °C je 1,2 %, pri teplote 20 °C 1,4 % a pri teplote 40 °C 3,8 %.

Spôsob podľa vynálezu má viaceré pozoruhodné výhody v porovnaní so známymi spôsobmi. Patrí medzi ne nižšia energetická a investičná náročnosť, vysoká výťažnosť a čistota konečného produktu - až 99,7 %, daná významnými rozdielmi medzi jeho roz-

pustnosťou a rozpustnosťou nečistôt a nezreagovaných východiskových surovín prítomných vo výslednej reakčnej zmesi, vo vode.

Hydrogenačný katalyzátor vybraný zo skupiny zahrňujúcej platínu, paládium, nikel a kobalt možno pri spôsobe podľa vynálezu použiť v kovovej forme alebo vo forme oxidu, s výhodou nanosený na vhodnom nosiči, ako je napríklad aktívne uhlie, oxid hlinitý a iné. Konečný produkt je možné vyzrážať vo výslednej reakčnej zmesi, zbavenej použitého katalyzátora, v širokom teplotnom intervale, s výhodou pri teplote 15 až 25 °C, ktorú možno dosiahnuť technicky nenáročným spôsobom ochladenia zmesi. Spôsob podľa vynálezu je možné realizovať diskontinuitne i kontinuálne.

Nasledujúce príklady ilustrujú, ale neobmedzujú predmet vynálezu.

Príklad 1

Do autoklávu Paar sa navážilo 618,85 g (3,97 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu o čistote 99,5 % a 288,08 g (1,98 mol) 80% vodného roztoku hexametyléndiamínu, pridalo sa 1700 g vody a 2,26 g 5% Pt na aktívnom uhlí ako katalyzátora. Po uzatvorení sa autokláv prepláchol dusíkom a potom vodíkom a reakčná zmes sa miešala 3,5 h pri teplote 80 °C a tlaku vodíka 6 MPa. Po ukončení reakcie sa zmes za stáleho miešania postupne ochladila na teplotu 20 °C, vyzrážaný produkt sa odfiltroval na odstredivke, premyl so 100 g chladnej vody o teplote 5 °C a vysušil sa pri teplote 40 °C za vákua. Získalo sa 766,2 g N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu o čistote 99,7 % vo forme bielej kryštalickej látky s teplotou topenia 63,5 až 65,0 g, čo predstavuje výťažok 97,9 %.

Príklad 2

Do 100 l autoklávu Jahndorf sa nadávkovalo 23,70 kg (0,15 kmol) technického 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu o čistote 98,2 % a 10,89 kg (0,75 kmol) 80% vodného roztoku hexametyléndiamínu, pridalo sa 37,5 kg vody a 140 g 3% Pt na aktívnom uhlí ako katalyzátora. Po uzatvorení sa autokláv prepláchol dusíkom a potom vodíkom a jeho obsah sa miešal 2 h pri teplote 60 °C a tlaku vodíka 10 MPa. Po ukončení reakcie a odfiltrovaní použitého katalyzátora sa zmes v 100 l reaktore pomaly ochladila na teplotu 5 °C, vytvorená suspenzia sa zriedila pridaním 5 kg vody a odstredila a výsledný produkt sa premyl s 10 kg vody. Jeho vysušením sa získalo 28,1 kg N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu o čistote 99,5 % ako bielej kryštalickej látky s teplotou topenia 63,0 až 65,0 °C, čo predstavuje výťažok 94,98 %.

Príklad 3

Do 100 l autoklávu Jahndorf sa nadávkovalo 23,88 kg (0,15 kmol) technického 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónu o čistote 97,5 % a 14,53 kg (0,075 kmol) 60% vodného roztoku hexametyléndiamínu, pridalo sa 25 kg vody a 84 g 5% Pt nanosenej na aktívnom uhlí ako katalyzátora. Po uzatvorení sa autokláv prepláchol dusíkom a následne vodíkom a jeho obsah sa miešal 3,5 h pri teplote

100 °C a tlaku vodíka 2 MPa. Po skončení reakcie a odfiltrovaní použitého katalyzátora na vyhrievanej tlakovej nuči sa k zmesi pridalo 10 kg vody a pomaly sa za miešania ochladila na 35 °C, vzniknutá suspenzia sa prefiltrovala na tlakovej nuči a produkt sa premyl s 15 kg vody. Jeho vysušením sa získalo 27,6 kg N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu o čistote 99,3 % vo forme bielej kryštalickej látky s teplotou topenia 61,5 až 64,0 °C, čo predstavuje výťažok 93,29 %.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Spôsob prípravy N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidyl)hexametyléndiamínu reakciou hexametyléndiamínu s 2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidónom a s vodíkom vo vodnom prostredí, v prítomnosti katalyzátora vybraného zo skupiny zahrňujúcej platínu, paládium, nikel a kobalt, pri teplote 50 až 100 °C a tlaku vodíka 1 až 15 MPa, vyznačujúci sa tým, že výsledná reakčná zmes zbavená použitého katalyzátora sa ochladí na teplotu 5 až 35 °C a vyzrážaný konečný produkt sa z nej izoluje.

Konec dokumentu
