

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

291 453

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998 - 3916

(22) Přihlášeno: 28.05.1997

(30) Právo přednosti:

03.06.1996 DE 1996/19622268

(40) Zveřejněno: 17.11.1999

(Věstník č. 11/1999)

(47) Uděleno: 13.01.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.03.2003

(Věstník č. 3/2003)

(86) PCT číslo: PCT/EP97/02763

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 97/046528

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

C 07 D 211/58

C 07 D 211/72

C 07 B 63/04

(73) Majitel patentu:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce vynálezu:

Julius Manfred, Limburgerhof, DE;

Rust Harald, Neustadt, DE;

Krause Alfred, Speyer, DE;

Siegel Hardo, Speyer, DE;

Siegel Wolfgang, Limburgerhof, DE;

Witzel Tom, Ludwigshafen, DE;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob snížení dimerizace 4-aminopiperidinů,
směs se sníženým obsahem dimeru a její použití**

(57) Anotace:

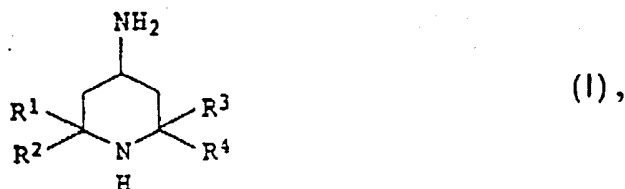
Řešení se týká způsobu snížení dimerizace piperidinů vzorce I, kde R^1 až R^4 jsou C_1 až C_6 alkyl, R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 společně představují řetězec z článků CH_2 , který má 2 až 5 atomů uhlíku, jehož podstatou je, že se k piperidinu přidává redukční činidlo vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4 , kde R jsou stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1 v množství od 0,001 do 0,2 hmotnostních, počítáno na množství piperidinu vzorce I. Řešení se také týká směsi piperidinů vzorce I, od 0,001 do 0,2 hmotnostních redukčního činidla a od 10^{-4} do 1 hmotn. % dimerů piperidinů vzorce I a přípravky stabilizátorů proti účinkům světla na bázi stericky bráněných aminů.

CZ 291453 B6

Způsob snížení dimerizace 4-aminopiperidinů, směs se sníženým obsahem dimeru a její použití

5 Oblast techniky

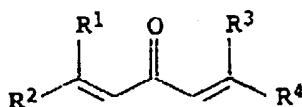
Vynález se týká způsobu snížení dimerizace 4-aminopiperidinů vzorce I



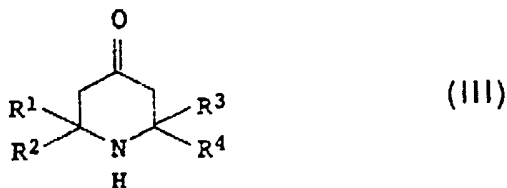
10 kde R¹ až R⁴ jsou C₁ až C₆ alkyl, R¹ a R² a/nebo R³ a R⁴ společně představují řetězec článků CH₂, který má 2 až 5 uhlíkových atomů. Vynález se dále týká směsi, která obsahuje 4-aminopiperidiny vzorce I, od 1 do 1000 ppm dimerů vzorce II a od 0,001 do 0,2 hmotnostních redukčního činidla a použití uvedených sloučenin a směsí k přípravě sloučenin HALS.

15 Dosavadní stav techniky

Stericky bráněné 4-aminopiperidiny vzorce I se v průmyslovém měřítku většinou připravují z acetonu nebo z derivátů acetonu. Sloučeniny vzorce I se dají získat v jediném stupni katalytickou cyklizací za přítomnosti amoniaku a vodíku ze sloučenin vzorce



20 (DE 2 4 12 750) nebo z triacetonaminů vzorce III



25 redukční aminací ve dvou stupních, například katalyticky (viz například DE 2 0 40 975, DE 2 3 49 962, DE 26 21 870, EP 33 529, EP 42 119, EP 33 279, EP 410 970, EP 611 137, EP 623 585 a DE 4 2 10 311). Stericky bráněné 4-aminopiperidiny, připravené průmyslově, se obvykle čistí destilací.

30 Stericky bráněné 4-aminopiperidiny vzorce I mají vícere použití. Zejména se uplatňují jako meziproducty pro přípravu UV stabilizátorů pro syntetické polymery. Vynález se dále týká směsí, obsahujících 4-aminopiperidin vzorce I, od 1 do 1000 ppm dimer vzorce II a od 0,001 do 0,2 % hmotnostních redukčního činidla a použití uvedených sloučenin a směsí k přípravě sloučenin HALS (stabilizátorů proti účinkům světla na bázi stericky bráněných aminů). Jsou to převážně 4-aminopiperidiny vzorce I, ve kterých je dusíkový atom 4-aminoskupiny alkylovaný nebo acylovaný (viz R. Gächter, H. Müller (vydavatelé), Taschenbuch der Kunststoffadditive Carl
35 Hanser Verlag, Mnichov, 1979; F. Gugumus, Polym. degrad. Stabil. 44 (1994), 299–322).

Pro mnohé aplikace je důležité, aby byly 4-aminopiperidiny vzorce I vysoce chemicky čisté. To platí zejména tehdy, pokud se používá 4-aminopiperidin vzorce I pro přípravu sloučenin HALS, neboť kvalita takto získaného produktu, a tím i kvalita stabilizovaných polymerů, jsou kriticky závislé na chemické čistotě. Rušivým vedlejším produktem, je zejména bezbarvý dimer 4-aminopiperidinu vzorce I, který z tohoto 4-aminopiperidinu vzorce I vzniká v nepříjemných množstvích, a dokonce i při skladování ve tmě pod ochranným plynem při pokojové teplotě.

Není známý žádný způsob, jak této dimerizaci 4-aminopiperidinu zabránit.

US 4 316 837 popisuje redukci 4-aminopiperidylových skupin přítomných ve větvených alifatických alkoholech. Dimer vzorce II 4-aminopiperidinu vzorce I v tomto dokumentu není popsán.

DD 266 799 popisuje čištění 4-aminopiperidinů vzorce I způsobem, při kterém tyto sloučeniny reagují v roztoku aceton/voda s CO_2 , staženina se oddělí, promyje acetonem, pak se pyrolyzuje a produkt se čistí destilací. SU 1 811 527 popisuje jinou metodou čištění stericky bráněných 4-aminopiperidinů vzorce I, při které se nečištěný surový produkt rozpouští v aprotickém rozpouštědle a uvádí do reakce s ethylenglykolem, načež se reakční produkt destiluje a čistí ve větším počtu stupňů. Oba tyto postupy jsou složité a drahé. Nejsou účinné proti nežádoucímu následnému vzniku dimeru.

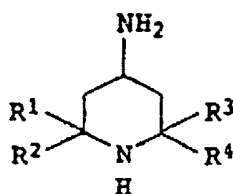
EP 477 593 uvádí, že typická nežádoucí barva surových N-alkanolaminů se dá zlepšit přidáním borohydridu kovu a destilací směsi za určitých podmínek v přítomnosti vody. Nicméně N-alkanolaminy jsou zcela odlišnou třídou sloučenin ve srovnání se stericky bráněnými 4-aminopiperidiny podle vynálezu. Dále, v publikaci Spec. Chem 4(2), 38-41 a v US 3 207 790 a v US 3 222 310 se uvádí, že barva produktu se dá zlepšit přidáním borohydridu sodného k ethanolaminům, ethylenaminům nebo aromatickým aminům. Ani v této publikaci není zmínka o 4-aminopiperidinech vzorce I nebo o bezbarvém dimeru vzorce II.

Úkolem tohoto vynálezu je zabránit nebo omezit dimerizaci 4-aminopiperidinů vzorce I.

Podstata vynálezu

Zjistili jsme, že uvedený úkol se řeší shora zmíněným způsobem, při kterém se k 4-aminopiperidinu vzorce I přidává od 0,001 do 0,2 hmotn. % redukčního činidla vzorce $\text{MXH}_{4-m}\text{Y}_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4 , kde R mohou být stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1, počítáno na množství 4-aminopiperidinu vzorce I.

Předmětem vynálezu je proto způsob snížení dimerizace 4-aminopiperidinů vzorce I



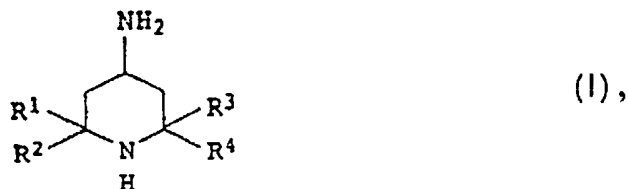
(I),

kde R^1 až R^4 jsou C_1 až C_6 alkyl, R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 společně představují řetězec z článků CH_2 , který má 2 až 5 atomů uhlíku, vyznačující se tím, že se k 4-aminopiperidinu přidává redukční činidlo vzorce $\text{MXH}_{4-m}\text{Y}_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4 , kde R jsou stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent

zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1, v množství od 0,001 hmotn. % do 0,2 hmotn. %, počítáno na množství 4-aminopiperidinu vzorce I. R^1 , R^2 , R^3 a R^4 jsou výhodně C_1 až C_3 alkyl. Sloučeninou vzorce $MXH_{4-m}Y_m$ je výhodně borohydrid sodný.

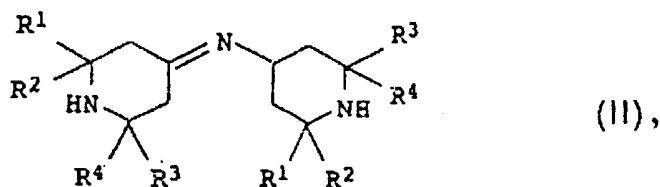
5 Dále vynález poskytuje směs se sníženou dimerizací, která obsahuje

A. 4-aminopiperidin vzorce I



10 kde R^1 až R^4 jsou C_1 až C_6 alkyl, R^1 a R^2 a/nebo R^3 a R^4 společně představují řetězec z článků CH_2 , který má 2 až 5 atomů uhlíku,

B. od 10^{-4} hmotn. % do 1 hmotn. %, počítáno na A, sloučeniny vzorce II



kde obecné symboly mají shora uvedený význam a

15

C. od 0,001 hmotn. % do 0,2 hmotn. %, počítáno na A, redukčního činidla vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4 , kde R jsou stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1.

20

Předmětem vynálezu je také použití směsi podle vynálezu pro přípravu sloučenin HALS.

25

Ve stericky bráněných 4-aminopiperidinech vzorce I znamenají radikály R^1 , R^2 , R^3 a R^4 , nezávisle jeden na druhém, výhodně C_1 až C_4 alkyl, zejména ethyl nebo methyl, například methyl.

30

Redukčními činidly, která se mohou použít, jsou sloučeniny vzorce $MXH_{4-m}Y_m$, kde M je alkalický kov, NR_4 , kde R mohou být stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, výhodně alkalický kov, zejména sodík nebo draslík, například sodík, X je hliník nebo zejména bor, Y je CN a m je 1 nebo zejména 0. Příkladem je borohydrid sodný. V některých případech se také úspěšně osvědčily $(R^aO)_2TiBH_4$ nebo $(R^aO)_3TiBH_4$, kde R^a je C_1 až C_4 alkyl.

35

Množství redukčního činidla přidané k 4-aminopiperidinu vzorce I je výhodně od 0,001 hmotn. % do 0,1 hmotn. %, v některých případech do 0,05 hmotn. %, zejména do 0,02 hmotn. %, počítáno na 4-aminopiperidin vzorce I. V některých případech se může přidat redukční činidlo v množství nad 0,005 hmotn. %, zejména nad 0,01 hmotn. %, ve všech případech počítáno na 4-aminopiperidin vzorce I.

Způsob jeho přidávání není důležitý. Redukční činidlo se může přidávat do nádoby s obsahem 4-aminopiperidinu najednou nebo v několika podílech, přičemž smísení se provede například mícháním. Lze to provádět po várkách nebo kontinuálně. Při kontinuálním provedení se například postupuje tak, že se do proudu příslušného 4-aminopiperidinu vzorce I nebo jeho směsi přimíchává měřené množství redukčního činidla. Je také v principu myslitelné, že se zamění předložené výchozí složky za přidávané. Při přípravě 4-aminopiperidinu vzorce I nejsou teplota a tlak důležité a redukční činidlo může být přidáváno v běžných reakčních stupních, například v průběhu nebo v závěru destilačního stupně, při finálním čištění vyráběného 4-aminopiperidinu vzorce I. Redukční činidlo se může přidávat v práškové formě nebo jako roztok, například v čistém 4-aminopiperidinu vzorce I.

Směs podle vynálezu obsahující 4-aminopiperidin vzorce I, dimer vzorce II a redukční činidlo se dá připravit jednoduchým způsobem, nejprve oddělením surového 4-aminopiperidinu vzorce I od dimeru vzorce II, nejlépe destilací. To se dá provést, například pokud dimer vzorce II má o dost vyšší teplotu varu než příslušný 4-aminopiperidin vzorce I. odborník v oboru může snadno stanovit obsah dimeru, například plynovou chromatografií. Pak se přidá redukční činidlo, jak již bylo popsáno shora.

Sloučeniny HALS se obecně připravují z nových směsí alkylací nebo acylací 4-aminopiperidinu vzorce I na dusíkovém atomu 4-aminoskupiny způsobem obecně známým.

Tento nový způsob poskytuje jednoduchou a levnou cestu přípravy čistých, stericky bráněných 4-aminopiperidinů vzorce I, které jsou v podstatě prosté veškerých příměsí dimerů. Tato stabilizace se může provést jednoduchým způsobem při teplotě místnosti a často se získají roztoky, se kterými se může snadno manipulovat, a které zůstávají prosty dimerů po dobu několika týdnů.

Z těchto sloučenin se dají připravit výhodné sloučeniny HALS, které mají snížený obsah vedlejšího produktu.

Příklady provedení vynálezu

4208 g surového 4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (triacetondiamin, TAD) o složení

	85,6 % triacetondiaminu (TAD)
	9,0 % H ₂ O
přibližně	0,7 % nízko vroucích přísad
	4,7 % středně a vysoko vroucích přísad

bylo rektifikováno v sestavě, kde hlavním článkem byla upevněná kolona s náplní 2,4 m Sultzer CY (přibližně 22 teoretických pater o nominální šířce náplně 43 mm) při refluxním poměru 5 : 1 a tlaku od 10 do 4 kPa. Po odstranění vody v prvních frakcích při teplotách 43 až 44 °C a tlaku 10 kPa byly jako hlavní výstupy získány při tlaku 4 kPa a při teplotě v hlavě kolony 97 až 103 °C čisté frakce TAD s obsahem TAD > 99,6 (měřeno plynovou chromatografií, 30 m kapilární kolony RTX-5 aminy);

výtěžek destilace: 3 022 g (84 %).

Čistá frakce TAD (obsah TAD podle GC: 99,7 %) byl uskladněn a za stejných podmínek byl měřen po určité době obsah dimeru, a to v jednom případě bez přísady borohydridu sodného a v druhém případě s přísadou 10⁻⁴ hmotn. % ppm borohydridu sodného.

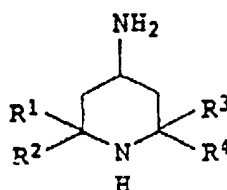
Výsledky jsou znázorněny v následující tabulce:

Doba skladování v týdnech	Složení směsi podle GC (% ploch píků)			
	Bez přísady NaBH ₄		S přísadou NaBH ₄	
	TAD	Dimer II*	TAD	Dimer II*
0	99,69	0,02	99,65	0,01
23	98,26	0,87	99,64	0,0001 až 0,001

*R¹, R², R³ a R⁴ = methyl

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob snížení dimerizace 4-aminopiperidinů vzorce I



(I),

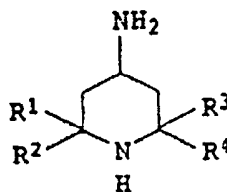
kde R¹ až R⁴ jsou C₁ až C₆ alkyl, R¹ a R² a/nebo R³ a R⁴ společně představují řetězec z článků CH₂, který má 2 až 5 atomů uhlíku, vyznačující se tím, že se k 4-aminopiperidinu přidává redukční činidlo vzorce MXH_{4-m}Y_m, kde M je alkalický kov, skupina NR₄, kde R jsou stejné nebo různé C₁ až C₄ alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1, v množství od 0,001 hmotn. % do 0,2 hmotn. %, počítáno na množství 4-aminopiperidinu vzorce I

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že R¹, R², R³ a R⁴ jsou C₁ až C₃ alkyl.

3. Způsob podle nároku 2, vyznačující se tím, že sloučeninou vzorce MXH_{4-m}Y_m je borohydrid sodný.

4. Směs se sníženou dimerizací, vyznačující se tím, že obsahuje

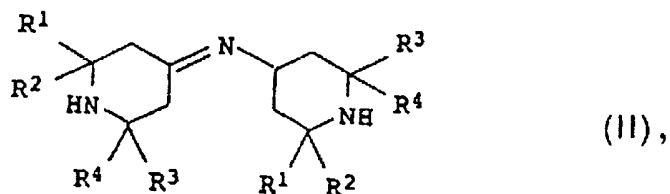
A. 4-aminopiperidin vzorce I



(I),

kde R¹ až R⁴ jsou C₁ až C₆ alkyl, R¹ a R² a/nebo R³ a R⁴ společně představují řetězec z článků CH₂, který má 2 až 5 atomů uhlíku,

B. od 10^{-4} hmotn. % do 1 hmotn. %, počítáno na A, sloučeniny vzorce II



kde obecné symboly mají shora uvedený význam a

- 5 C. od 0,001 hmotn. % do 0,2 hmotn. %, počítáno na A, redukčního činidla vzorce $\text{MXH}_{4-m}\text{Y}_m$, kde M je alkalický kov, skupina NR_4 , kde R jsou stejné nebo různé C_1 až C_4 alkylové skupiny, nebo ekvivalent kovu alkalické zeminy nebo ekvivalent zinku, X je bor nebo hliník, Y je CN a m je 0 nebo 1.
- 10 5. Směs se sníženou dimerizací podle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že R^1 , R^2 , R^3 a R^4 jsou C_1 až C_3 alkyl.
6. Směs se sníženou dimerizací podle nároku 4 nebo 5. kde sloučeninou vzorce $\text{MXH}_{4-m}\text{Y}_m$ je borohydrid sodný.
- 15 7. Použití směsi podle jednoho z nároků 4 až 6 pro přípravu sloučenin HALS.

20

Konec dokumentu
