



⑫ A Terinzagelegging ⑪ 8501735

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 Werkwijze voor de bereiding van 4-amino
2,2,6,6-tetra-methylpiperidine.
- ⑤1 Int.Cl⁴: C07D 211/58.
- ⑦1 Aanvrager: Nauchno-Issledovatelsky Institut Khimikatov Diya Polimernykh
Materialov te Tambov, U.S.S.R.
- ⑦4 Gem.: Ir. F.X. Noz c.s.
Algemeen Octrooibureau
Boschdijk 155
5612 HB Eindhoven.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8501735.
- ②2 Ingediend 15 juni 1985.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 januari 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: Werkwijze voor de bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidine.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidine door 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine in reactie te brengen met ammoniak en waterstof bij verhoogde temperatuur en onder een druk boven atmosferische druk in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator.

Bij de synthese van niet-kleurende lichtstabilisatoren voor polymere materialen wordt 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidine op grote schaal toegepast als uitgangsstof. Het is bekend dat polymere stoffen afbraak ondergaan onder invloed van UV-licht, hetgeen resulteert in verminderde bewerkingseigenschappen en een verkorte bedrijfsduur van voorwerpen die uit polymere stoffen zijn vervaardigd. Om een dergelijke afbraak te voorkomen, worden speciale toevoegstoffen toegevoegd aan polymere materialen zoals lichtstabilisatoren.

Gebruikelijke groepen van lichtstabilisatoren zijn derivaten van p-hydroxybenzofenon en p-hydroxybenzotriazool. De groep van lichtstabilisatoren met de beste resultaten zijn sterisch gehinderde amines met name 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidinederivaten. Stabilisatoren van deze soort hebben een aanzienlijk hogere werking die enkele keren beter is dan de conventionele lichtstabilisatoren uit de groep van p-hydroxybenzofenon en p-hydroxybenzotriazool. Ook hebben ze geen kleurende werking op het polymeer en in sommige gevallen worden licht- en thermo-stabiliserende eigenschappen gecombineerd.

Uit het Duitse Offenlegungsschrift 2.412.750 is een werkwijze bekend voor de bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidine door 1,1,5,5-tetramethyl 1,4-dipentadien 3-on in reactie te brengen met ammoniak en waterstof. Deze werkwijze omvat de reactie tussen deze stoffen bij een temperatuur van 80 tot 200 °C (bij voorkeur van 110 tot 150 °C) onder een druk van 80 tot 250 atmosfeer (bij voorkeur 100 tot 180 atmosfeer) bij een 8-10 voudige overmaat aan ammoniak, berekend op 1,1,5,5-tetramethyl 1,4-dipentadien 3-on. De werkwijze wordt uitgevoerd in een oplosmiddel, bij voorkeur methanol, in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator. Als katalysator bij deze werkwijze worden metalen toegepast uit groep VIII van het Periodiek Systeem en stoffen hiervan worden toegepast (in hoofdzaak nikkel, kobalt, ijzer en

0011733

platina). Het gewenste produkt wordt teruggewonnen door rectificatie.

Bij deze bekende werkwijze wordt het gewenste produkt echter met een lage opbrengst, niet boven 71%, verkregen, berekend op 1,1,5,5-tetramethyl 1,4-dipentadien 3-on. Verder is de werkwijze voor de berei-
5 ding van de uitgangsstof, te weten 1,1,5,5-tetramethyl 1,4-dipentadien
3-on tamelijk ingewikkeld, hetgeen de werkwijze voor de bereiding van
het gewenste produkt nadelig beïnvloedt, gezien vanuit economisch stand-
punt.

Ook is een andere werkwijze bekend ter bereiding van 4-amino
10 2,2,6,6-tetramethylpiperidine door 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine
(triacetonamine) te doen reageren met waterstof en ammoniak, hetgeen een
reducerende aminering is, uit het Duitse octrooischrift 3.003.843. De
werkwijze kan continu of discontinu worden uitgevoerd. De reactie wordt
15 bewerkstelligd bij een verhoogde temperatuur van tot 220 °C onder een
druk boven atmosferische druk van 150 tot 500 bar in een organisch oplos-
middel zoals methanol, in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator.
Als katalysator kunnen metalen uit groep VIII van het Periodiek Systeem
worden toegepast zoals nikkel, kobalt, ijzer, platina en verbindingen
hiervan. Het gewenste produkt wordt door rectificatie afgescheiden.

20 Deze bekende werkwijze heeft voordelen ten opzichte van de
eerder beschreven werkwijze omdat het goedkopere 2,2,6,6-tetramethyl
4-oxopiperidine wordt toegepast bij de werkwijze als uitgangsstof. Bij
deze werkwijze is de opbrengst aan gewenst produkt 95%, berekend op
basis van 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine. De werkwijze wordt echter
25 onder tamelijk stringente omstandigheden uitgevoerd, te weten het ge-
bruik van hoge temperatuur en druk, waardoor de werkwijze veel energie
vereist en gevaren met zich brengt.

De onderhavige uitvinding is gericht op het verkrijgen van een
dergelijke werkwijze ter bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethyl-
30 piperidine, waardoor het mogelijk wordt het gewenste produkt te ver-
krijgen door het volgen van een vereenvoudigde werkwijze met een voldoende
hoge opbrengst die economisch efficiënt is.

Deze doelstelling wordt bereikt door het volgen van een werk-
wijze ter bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidine door
35 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine in reactie te brengen met ammoniak
en waterstof bij verhoogde temperatuur en onder een druk boven atmos-
ferische druk in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator, hierdoor

gekenmerkt, dat de werkwijze wordt uitgevoerd bij een temperatuur tussen 100 en 135 °C onder een druk van 10 tot 25 bar in een waterig mengsel in aanwezigheid van een alkalimetaalhydroxide of een aardalkalimetaalhydroxide in een hoeveelheid van 1 tot 2 gew.% van de hydrogeneringskatalysator.

Het traject van de temperatuur en druk gekozen volgens de onderhavige uitvinding, verzekert een maximale opbrengst aan gewenst produkt en sterke economische voordelen. Het verlagen van de ondergrens voor de temperatuur en druk resulteert in een langere tijdsduur voor de reactie, waardoor een aanzienlijke hoeveelheid bijprodukten wordt gevormd en de opbrengst aan gewenst produkt wordt verlaagd. Het verhogen van de bovengrens van deze parameters is economisch gezien inefficiënt.

Als hydrogeneringskatalysator kunnen conventionele hydrogeneringskatalysatoren worden toegepast zoals metalen uit groep VIII van het Periodiek Systeem (ijzer, kobalt, nikkel, palladium en dergelijke) die afzonderlijk kunnen worden gebruikt en aangebracht op een drager. Als drager kan gebruik worden gemaakt van koolstof, silicaten, aluminiumoxide en dergelijke. De katalysator wordt toegepast in hoeveelheden die in het algemeen worden gebruikt voor reacties voor de reductie of aminvorming, te weten binnen een gebied van 1 tot 30 gew.%, bij voorkeur 10 tot 20 gew.%, berekend op basis van 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine.

De aanwezigheid van hydroxiden van alkalimetalen en aardalkalimetalen bij de werkwijze volgens de uitvinding verbetert de selectiviteit en minimaliseert de vorming van bijprodukten tijdens de reactie. Als hydroxiden van alkalimetalen en aardalkalimetalen kunnen natriumhydroxide, lithiumhydroxide, kaliumhydroxide, calciumhydroxide en dergelijke worden toegepast. Het gebruik van een waterig mengsel voor het uitvoeren van de onderhavige werkwijze maakt het mogelijk het verbruik van ammoniak te verminderen, de toegepaste druk te verlagen en de duur van de werkwijze te verkorten.

De werkwijze voor de bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethylpiperidine maakt het mogelijk het gewenste produkt te verkrijgen met een voldoende hoge opbrengst van ongeveer 90-95%, volgens een eenvoudige werkwijze. Het gebruik van water als oplosmiddel en de toevoeging van een alkalimetaalhydroxide of aardalkalimetaalhydroxide maakt het mogelijk om:

8511735

de druk bij de reactie een factor 15-20 te verlagen, waardoor de werkwijze veiliger kan worden uitgevoerd en het energieverbruik wordt verlaagd,

5 het verbruik van ammoniak met een factor 3-10 te verlagen, waardoor een eenvoudiger systeem kan worden toegepast om ammoniak op te vangen en

de tijdsduur voor de bewerking met meer dan 2 keer te verkorten, hetgeen een aanzienlijke toeneming geeft van gewenst produkt per tijds-eenheid en waardoor de produktiviteit van de toe te passen inrichting wordt verhoogd.

De werkwijze voor de bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethyl-piperidine is eenvoudig wat betreft de toe te passen inrichting en kan als volgt worden uitgevoerd.

15 Aan een autoclaaf van het standaardtype, voorzien van een roerder, wordt 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine toegevoerd samen met een waterige oplossing van ammoniak, een hydrogeneringskatalysator en een alkalimetaalhydroxide of een aardalkalimetaalhydroxide.

De autoclaaf wordt afgesloten, gespoeld met stikstof, daarna met waterstof en verwarmd tot een temperatuur tussen 100 en 135 °C onder roeren. Hierdoor wordt de druk in de autoclaaf eerst verhoogd tot 10-17 bar en daarna verlaagd waarbij het begin plaatsheeft van de reducerende aminering. De druk in de autoclaaf wordt gehouden binnen het traject van 10-25 bar met behulp van de waterstof die via een regelklep wordt toegevoerd. De beëindiging van de reactie wordt gecontro-
25 leerd door een onderbreking van de adsorptie van waterstof. De duur van de reactie is 20-30 minuten. Na beëindigen van de reactie wordt de inhoud van de autoclaaf afgekoeld tot 20-25 °C door water toe te voeren aan de koelmantel en de druk wordt afgelaten. Het reactiemengsel wordt gedecanteerd van de katalysator en onderworpen aan fractioneren. De
30 fractie die kookt bij 78-79 °C (bij 7 mm kwik) wordt verzameld. De opbrengst aan gewenst produkt is 90-95%.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden die slechts ter toelichting zijn gegeven.

Voorbeeld I

35 In een autoclaaf voorzien van een roerder, drukregeling en thermometer bracht met 310 g 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine, 410 ml van een 25% waterige oplossing van ammoniak, 31 g Raney-nikkel en 0,62 g

0301735

natriumhydroxide. De autoclaaf werd afgesloten, 2 keer gespoeld met stikstof, daarna met waterstof en de waterstofdruk hierin werd gehandhaafd op 10 bar. Onder bekrachtiging van de roerder werd de temperatuur in de autoclaaf gebracht op 100 °C door stoom toe te voeren aan de mantel
5 rond de autoclaaf. Hierdoor werd de druk in de autoclaaf eerst verhoogd tot 15 bar en daarna begon deze te dalen door het begin van de reactie van de reducerende aminering. Met behulp van de regelklep voor de waterstof werd de waterstofdruk in de autoclaaf gehouden op 15 bar. De loop van de reactie werd geregeld door de daling van de druk in de reactor bij
10 een tijdelijke onderbreking van de waterstoftoevoer hieraan. Het beëindigen van de reactie werd bepaald door het beëindigen van de absorptie van waterstof. De duur van de reducerende aminering is 30 minuten. Na het beëindigen van de reactie werd de inhoud van de autoclaaf afgekoeld tot een temperatuur van 25 °C door water toe te voeren aan de mantel van de
15 autoclaaf en de druk werd verlaagd. Het reactiemengsel werd gedecanteerd van de katalysator en onderworpen aan destillatie. De fractie die kookte bij 78-79 °C/7 mm kwik werd verzameld. De opbrengst aan gewenst produkt bedroeg 294 g (94,0% van de theoretische hoeveelheid, berekend als 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine). De brekingsindex $n_D^{20} = 1,4700$ en de dichtheid $d_4^{20} = 0,8963$.
20

Voorbeeld II

Het gewenste produkt werd verkregen onder de omstandigheden zoals aangegeven in voorbeeld I, behalve dat de werkwijze werd uitgevoerd bij een temperatuur van 120 °C onder een druk van 25 bar onder toepassing
25 van nikkel aangebracht op kiezelguhr als katalysator in een hoeveelheid van 64 g. Het gewenste produkt bedroeg 294 g (94,0% van de theoretische hoeveelheid berekend op basis van 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine); $n_D^{20} = 1,4710$; $d_4^{20} = 0,8966$.

Voorbeeld III

Het gewenste produkt werd verkregen onder omstandigheden zoals aangegeven in voorbeeld I, behalve dat de werkwijze werd uitgevoerd bij een temperatuur van 135 °C onder een druk van 10 bar onder toepassing
30 van Raney-kobalt als hydrogeneringskatalysator in een hoeveelheid van 46,5 g en met een 2,5-voudige overmaat aan ammoniak per mol 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine. De opbrengst aan gewenst produkt is 291,7 g
35 (93,2% van de theoretisch berekende hoeveelheid op basis van 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine); $n_D^{20} = 1,4699$; $d_4^{20} = 0,8950$.

Voorbeeld IV

Het gewenste produkt werd verkregen onder omstandigheden zoals vermeld in voorbeeld I, behalve dat de werkwijze werd uitgevoerd in aanwezigheid van calciumhydroxide in een hoeveelheid van 0,31 g en met een 2,5-voudige overmaat aan ammoniak per mol 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine. De opbrengst aan gewenst produkt was 290,1 g (93% van de theoretische hoeveelheid, berekend als 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine); $n_D^{20} = 1,4699$; $d_4^{20} = 0,8961$.

Voorbeeld V

Het gewenste produkt werd verkregen onder omstandigheden zoals vermeld in voorbeeld I, behalve dat de werkwijze werd uitgevoerd in aanwezigheid van kaliumhydroxide in een hoeveelheid van 0,54 g en met een 3,5-voudige overmaat aan ammoniak per mol 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine. De opbrengst aan gewenst produkt bedroeg 297,4 g (95% van de theoretische hoeveelheid, berekend op basis van 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine); $n_D^{20} = 1,4718$; $d_4^{20} = 0,8965$.

Voorbeeld VI

Het gewenste produkt werd verkregen onder omstandigheden van voorbeeld I, behalve dat de werkwijze werd uitgevoerd bij een temperatuur van 125 °C onder een druk van 10 bar in aanwezigheid van lithiumhydroxide in een hoeveelheid van 0,46 g en een 3,5-voudige overmaat aan ammoniak per mol 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine. De opbrengst aan gewenst produkt was 296,7 g (94,8% van de theoretische hoeveelheid, berekend op basis van 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine); $n_D^{20} = 1,4691$; $d_4^{20} = 0,8967$.

CONCLUSIE

Werkwijze voor de bereiding van 4-amino 2,2,6,6-tetramethyl-
piperidine door 2,2,6,6-tetramethyl 4-oxopiperidine te doen reageren met
5 ammoniak en waterstof bij een verhoogde temperatuur en onder een druk
* boven atmosferische druk in aanwezigheid van een hydrogeneringskatalysator,
met het kenmerk, dat de werkwijze wordt uitgevoerd bij een temperatuur
tussen 100 en 135 °C onder een druk van 10 tot 25 bar in een waterig
mengsel in aanwezigheid van een alkalimetaalhydroxide of een aardalkali-
10 metaalhydroxide in een hoeveelheid van 1-2 gew.% hydrogeneringskatalysator.

Eindhoven, juni 1985