



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

259250

(12) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 D 491/113

(22) Prihlásené 06 05 87

(21) PV 3203-87.M

(40) Zverejnené 15 01 88

(45) Vydané 15 03 89

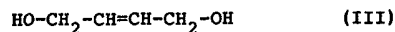
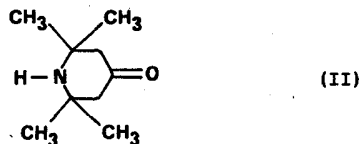
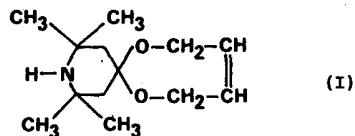
(75)

Autor vynálezu

LUSTOŇ JOZEF ing. CSc., VAŠŠ FRANTIŠEK RNDr., BRATISLAVA

## (54) 1,6-Dioxa-9,9,11,11-tetrametyl-10-azaspiro[6,5]dodecén-3 a spôsob jeho prípravy

Riešenie sa týka 1,6-dioxa-9,9,11,11-tetrametyl-10-azaspiro[6,5]dodecénu-3 vzorca I a spôsobu jeho prípravy, ktorý spočíva v tom, že sa nechá reagovať 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidín vzorca II s 2-butén-1,4-diólom vzorca III pri teplote spätného toku uhľovodíkového rozpúšťadla, ktoré vytvára s vodou azeotropickú zmes, ako je benzén, toluén alebo xylény, za prítomnosti kyslého katalyzátora, ako je kyselina 4-toluénsulfónová. Zlúčenina vzorca I má použitie ako svetelný stabilizátor pre polyméry.



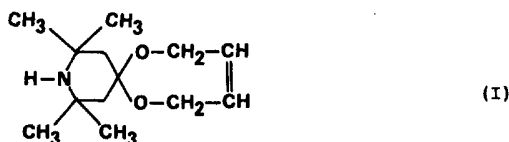
Vynález sa týka 1,6-dioxa-9,9,11,11-tetrametyl-10-azaspiro [6,5] dodécénu-3 a spôsobu jeho prípravy.

Stéricky tienené amíny patria v súčasnosti medzi najúčinnšie svetelné stabilizátory pre polyméry (F. E. Karrer, Makromol. Chem., 181, 595 (1980), F. Gugumus, Developments in Polymer Stabilisation-1, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London, 1979, kap. 8, J. J. Usilton, A. R. Patel, Am. Chem. Soc., Polym. Prep., 18 (1), 393 (1977)). Sú to rozličné deriváty 2,2,6,6-tetraalkylpiperidínu, 1,2,2,6,6-pentaalkylpiperidínu, 2,2,6,6-tetraalkylpiperazínu alebo 7,15-diazadispiro [5,1,5,3] hexadekánu.

Tieto zlúčeniny inhibujú nežiadúce degradačné procesy, ktoré prebiehajú pri interakcii svetla a kyslíka s polymérmi. Nevýhodou tejto triedy svetelných stabilizátorov je vysoká prchavosť a extrahovateľnosť nízkomolekulových derivátov z polymérov. Zlúčenina, ktorá je predmetom vynálezu, obsahuje vo svojej molekule funkčnú nenasýtenú väzbu.

Prítomnosť tejto skupiny v molekule svetelného stabilizátora umožňuje prípravu vysokomolekulových svetelných stabilizátorov polymerizáciou nenasýtenej väzby, alebo jej kopolymerizáciu s inými nenasýtenými monomérmi. Táto zlúčenina nebola doteraz popísaná v odbornej literatúre.

Podstatou vynálezu je 1,6-dioxa-9,9,11,11-tetrametyl-10-azaspiro [6,5] dodécén-3 vzorca I.



Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prípravy zlúčeniny vzorca I, vyznačujúci sa tým, že 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidín vzorca II



reaguje s 2-butén-1,4-diolom vzorca III



pri teplote spätného toku uhľovodíkového rozpúšťadla, ktoré tvorí s vodou azeotropickú zmes, ako je benzén, toluén alebo xylén, za prítomnosti kyslého katalyzátora, ako je kyselina 4-toluénsulfónová.

#### P r í k l a d 1

Do banky opatrenej nástavcom na azeotropické oddelovanie vody a spätným chladičom sa vloží 31,05 g (0,2 mol) 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidínu, 41,84 g (0,22 mol) kyseliny 4-toluénsulfónovej  $\text{H}_2\text{O}$  a 300 ml toluénu. Reakčná zmes sa zahrieva pri teplote spätného toku 0,5 hodiny, pričom sa oddelí kryštalová voda z kyseliny a vlhkosť zo systému. Súčasne vzniká soľ kyseliny a derivátu piperidínu. Potom sa pridá 19,38 g (0,22 mol) 2-butén-1,4-diolu a reakčná zmes sa refluxuje, kým sa nevytlúči teoretické množstvo vody (4 hodiny).

Po ochladení sa reakčná zmes vleje do 200 ml 20% chladného vodného roztoku hydroxidu

sodného a dobre pretrepe. Oddelí sa organická vrstva, ktorá sa premyje vodou a soľankou a vysuší sa bezvodým síranom sodným. Toluén sa oddestiluje na vákuovej rotačnej odparke, pričom sa získa nažltlá kryštalická látka v množstve 42 g (93 % teoretického výťažku).

Produkt sa čistí destiláciou za zníženého tlaku a odoberá sa frakcia v teplotnom intervale 90 až 92 °C pri tlaku 66,7 Pa, ktorá tuhne na kryštalickú látku s teplotou topenia 64 až 66 °C.

Elementárna analýza pre  $C_{13}H_{23}NO_2$ :

Vypočítané: C = 69,29 %, H = 10,29 %, N = 6,22 %

Nájdené: C = 69,21 %, H = 10,12 %, N = 6,09 %

$^1H$  NMR spektrum ( $CHCl_3$ ):

$\Delta$ (ppm) = 1,02 (s,  $-CH_3$ , 12H), 1,48 (s,  $-CH_2-$ , 4H), 4,05 (d,  $-CH_2-O-$ , 4H,  $J = 2$  Hz), 5,48 (t,  $-CH=$ , 2H,  $J = 1,5$  Hz)

#### Pr í k l a d 2

Postupuje sa rovnako ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa ako rozpúšťadlo použije zmes xylénov s teplotou varu v rozmedzí 137 až 140 °C. Doba reakcie je 3 hodiny. Získa sa 42,4 g (93 % teoretického výťažku) surového produktu.

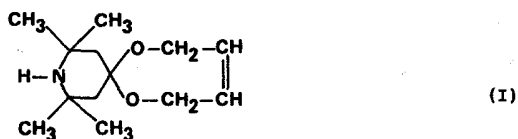
#### Pr í k l a d 3

100 hmotnostných dielov nestabilizovaného práškovitého polypropylénu sa impregnuje v dichlórmetáne s 0,1 hmot. dielmi 2,6-di-terc-butyl-4-metylfenolu, 0,15 hmot. dielmi stearanu vápenatého a s 0,2 hmot. dielmi zlúčeniny, pripravenej podľa príkladu 1. Po odparení rozpúšťadla sa zo zmesi vylisujú fólie o hrúbke 0,2 mm pri tlaku 20 MPa a teplote 190 °C po dobu 3 minút. Takto pripravené fólie sa ožarujú ortuťovou výbojkou o výkone 125 W vo vzdialenosti 7 cm od zdroja.

Degradácia polyméru sa sleduje vývojom karbonylového pásu v infračervených spektrách. Kým doba dosiahnutia karbonylového indexu 0,2 u čistého polypropylénu je 240 hodín, stabilizovaný polymér dosiahne túto hodnotu až po 1 720 hodinách.

#### P R E D M E T V Y N Á L E Z U

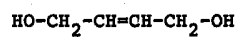
##### 1. 1,6-dioxa-9,9,11,11-tetrametyl-10-azaspiro [6,5] dodecén-3 vzorca I



##### 2. Spôsob prípravy 1,6-dioxa-9,9,11,11-tetrametyl-10-azaspiro [6,5] dodecenu-3 vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že 2,2,6,6-tetrametyl-4-oxopiperidín vzorca II



sa nechá reagovať s 2-butén-1,4-diolom vzorca III.



(III)

pri teplote spätného toku uhľovodíkového rozpúšťadla, ktoré tvorí s vodou azeotropickú zmes, ako je benzén, toluén alebo xylény, za prítomnosti kyslého katalyzátora ako je kyselina 4-toluénsulfónová, kým sa nevylúči teoretické množstvo reakčnej vody.