

受阻胺光稳定剂 Tinuvin 152 的合成工艺研究

唐蓉萍¹, 陈立功², 覃韦通², 魏颖颖², 安平²

(1. 兰州石化职业技术学院石化系, 甘肃 兰州 730060; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要:以三聚氰氨、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基丁胺、环己烷和乙醇胺为主要原料, 三步法合成受阻胺类光稳定剂 Tinuvin 152。当以丙酮为溶剂合成中间体 1(二取代三聚氰氨); $n(\text{中间体 } 1):n(\text{环己烷})=1:67$, MoO_3 用量为以中间体 1 质量的 5.6%; 以及以甲苯为溶剂, 碳酸氢钠为缚酸剂合成目标产物 Tinuvin 152, 目标产物的总收率为 64.4%。与文献相比, 本法采用常压反应过程, 操作简便, 同时降低了原料乙醇胺的用量, 省去了回收乙醇胺的操作。

关键词:受阻胺光稳定剂; Tinuvin 152; 合成

中图分类号: TQ047.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)10-0051-03

Synthesis of Tinuvin 152, a hindered amine light stabilizer

TANG Rong-ping¹, CHEN Li-gong², QIN Wei-tong², WEI Ying-ying², AN Ping²

(1. Lanzhou Petrochemical College of Vocational Technology, Lanzhou 730060, China;

2. The College of Chemical Industry, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A hindered amine light stabilizer, Tinuvin 152, is prepared from cyanuric chloride, (2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butylamine, cyclohexane and ethanolamine (all these) as main materials by three steps. When under the optimal synthetic conditions such as: acetone selected as solvent to synthesize intermediate 1; 1:67 of the molar ratio of intermediate 1 and cyclohexane, 5.6% of MoO_3 dosage based on the weight of intermediate 1; Tinuvin 152 synthesized in the presence of toluene as solvent and with sodium bicarbonate as acid binding reagent, the yield of product can be 64.4% based on cyanuric chloride. Compared to the methods in literature, the use of atmospheric process simplifies the operation, meanwhile, the consumption of ethanolamine is decreased and the recovery procedures of excessive ethanolamine are no longer necessary.

Key words: hindered amine light stabilizer; Tinuvin 152; synthesis

受阻胺光稳定剂 (HALS) 属自由基捕获剂的一种, 其应用性能超过以往其他任何一种光稳定剂^[1-2], 光稳定效果是普通光稳定剂的 2~4 倍^[3]。但已往的 HALS 碱性高, 从而限制了在酸性体系 (如醇酸涂料、PVC 制品等) 中的应用^[4]。光稳定剂 Tinuvin 152 (2,4-双-[N-正丁基-N-(1-环己氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)氨基]-6-(2-羟乙氨基)-1,3,5-三嗪) 属哌啶系 N-烷氧基取代受阻胺^[5], 其碱性只是非取代受阻胺光稳定剂的万分之一, 而羟乙氨基与某些物质如三聚氰胺、异氰酸酯等交联, 可赋予产品优良的耐抽提、耐迁移性, 同时挥发性极低, 比传统 HALS 具有更好的光稳定作用^[6]。在参考类似化合物合成方法^[7-8]的基础上, 笔者采用三

步法对 Tinuvin 152 合成进行了研究。与文献方法相比, 本文采用常压反应过程, 同时降低了原料乙醇胺的用量, 省去了回收乙醇胺的操作, 具有节省原料、操作简便等优点。

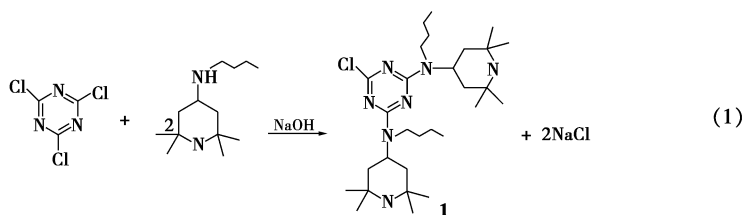
1 实验部分

1.1 主要试剂及分析仪器

三聚氰氨、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基丁胺、环己烷、乙醇胺、70% 过氧化叔丁醇、氧化钼等主要原料为 AR。AC-P200 型核磁共振仪, ZAB-HS 质谱仪。

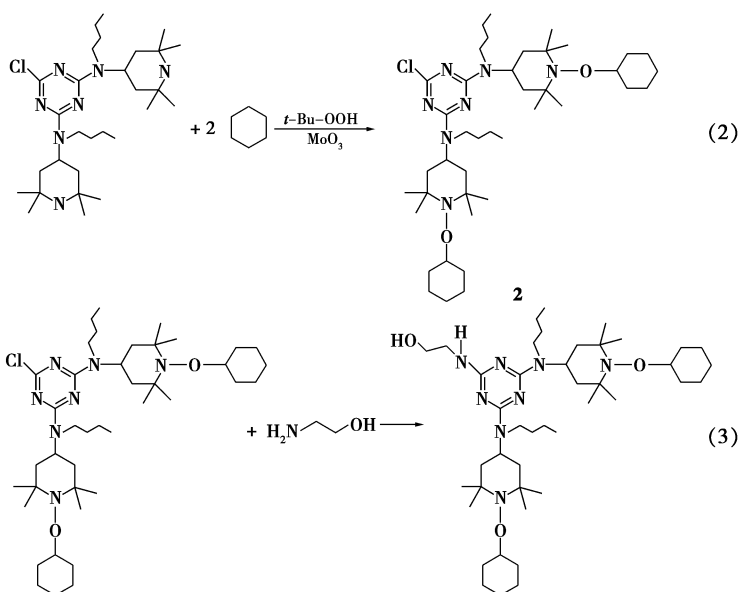
1.2 合成路线

合成路线见反应(1)、(2)、(3)。



收稿日期: 2008-07-23

作者简介: 唐蓉萍 (1968-), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事精细化学品研究, 13893301501, tangzihan@163.com; 陈立功 (1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事医药中间体及药物合成、天然产物合成和生物制剂方面的研究, 通讯联系人, 022-27406314, lgchen@tju.edu.cn。



1.3 合成方法

1.3.1 中间体 1 的合成

在 250 mL 四口瓶中加入 120 mL 丙酮,冰水浴冷却至 0℃ 以下,加入 18.4 g(0.05 mol)三聚氯氰,搅拌下缓慢滴加 21.2 g(0.1 mol)2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基丁胺,滴毕保持 0~5℃ 反应 1 h 后,再缓慢滴加含 NaOH 质量分数 20% 的碱液(0.105 mol NaOH),滴毕升温至回流,反应 5~6 h。降温,过滤,滤液中加入 600 mL 水,析出白色产物即中间体 1,收率 92.0%(以三聚氯氰计)。核磁共振氢谱(¹H-NMR, 300 MHz, CDCl₃), δ: 3.33(s, 4H), 3.29(s, 2H), 1.51~1.66(m, 8H), 1.31~1.35(m, 8H), 1.15~1.27(m, 24H), 0.90~0.96(m, 6H)。

1.3.2 中间体 2 的合成

在装有分水器的 250 mL 四口瓶中依次加入 120 mL 环己烷、10.7 g(0.02 mol)中间体 1、0.6 g 氧化钼及 21 g(0.16 mol)的 70% 叔丁基过氧化氢,升温至回流,反应 5 h。降温,过滤,向滤液中加入饱和 NaHSO₃ 溶液,搅拌,分离,有机相减压蒸馏回收甲苯,蒸残物为浅黄色固体即中间体 2,收率 91.0%(以中间体 1 计)。¹H-NMR, δ: 3.58(bris, 2H), 3.31(bris, 4H), 2.01(bris, 2H), 0.78~1.75(m, 66H)。

1.3.3 Tinuvin 152 的合成

在 250 mL 四口瓶中依次加入 14.7 g(0.02 mol)中间体 2、80 mL 甲苯、1.35 g(0.022 mol)乙醇胺及 2 g(0.02 mol)碳酸氢钠,氮气保护下升温至 110~120℃,反应 8 h。降温,加入 50 mL 水洗涤,有机相以无水硫酸镁干燥,浓缩,低温过夜,过滤,得白色固体 Tinuvin 152,收率 79.3%(以中间体 2 计)。

¹H-NMR, δ: 5.14(bris, 1H), 5.01(bris, 1H), 3.748(m, 2H), 3.59(m, 2H), 3.51(m, 2H), 3.28(m, 4H), 2.05(m, 2H), 0.78~1.75(m, 66H); 质谱(FAB MS): 756.6。

2 结果与讨论

2.1 中间体 1 的合成

反应介质对中间体 1 的生成速率有显著的影响,以 4 种不同溶剂作为反应介质对中间体 1 生成速率进行了考察,实验结果如表 1。溶剂的极性对产物的生成有显著影响。在产物收率接近(90%~92%)的前提下,随着溶剂极性增加,反应速度加快。且当以丙酮为溶剂时,产物外观较好,呈白色粒状晶体,选用其他溶剂时则略显淡黄色。故以丙酮为溶剂合成中间体 1。

表 1 溶剂对中间体 1 生成速率的影响

溶剂	反应时间/h	收率/%
环己烷	28.0	90.1
甲苯	14.0	90.5
四氢呋喃	12.0	91.0
丙酮	5.0	92.0

注:反应温度 45℃, *n*(三聚氯氰):*n*(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶丁胺)=1:2。

2.2 中间体 2 的合成

环己烷既为反应物又为溶剂。考察了环己烷用量对反应速率的影响,结果如表 2。考虑到溶剂的笼壁效应,最终确定中间体 1 与环己烷的适宜摩尔比为 1:67。

表2 中间体1与环己烷的摩尔比对反应的影响

$n(\text{中间体1}):n(\text{环己烷})$	1:100	1:67	1:50	1:40
反应时间/h	5.0	6.0	10.5	>24.0

注:反应温度 110℃, $n(\text{中间体1}):n(\text{过氧化叔丁醇}) = 1:8$, MoO_3 用量为中间体1质量的6%。

以 MoO_3 为催化剂、过氧叔丁醇为氧化剂^[6], 实验发现 MoO_3 的用量对反应时间有显著影响(见表3)。基于成本因素, 最终确定 MoO_3 最佳用量为中间体1质量的5.6%。

表3 催化剂用量对反应时间的影响

MoO_3 用量/g	0.1	0.2	0.3	0.4
反应时间/h	>24.0	9.0	5.0	4.5

注: $n(\text{中间体1}):n(\text{过氧化叔丁醇}) = 1:8$, $n(\text{中间体1}):n(\text{环己烷}) = 1:100$, 反应温度 120℃, 中间体1用量为 5.4 g(0.01 mol)。

2.3 目标产物的合成

探讨了几种溶剂对合成目标产物的影响, 结果如表4。相较于文献报道的无溶剂法, 以甲苯、二甲苯为溶剂合成目标产物的反应时间及收率相差不大, 同时减少了乙醇胺用量, 省去了回收乙醇胺的操作。考虑到甲苯沸点较二甲苯低, 蒸除容易, 最终确定以甲苯为溶剂合成目标产物。

表4 溶剂对反应的影响

溶剂	反应时间/h	收率/%
无溶剂	9.0	81.0
二氧六环	9.0	71.0
正丁醇	9.0	68.7
甲苯	9.0	79.3
二甲苯	10.0	78.0

注:溶剂用量 80 mL(无溶剂条件下, 乙醇胺用量为 80 mL), 反应温度 100℃, $n(\text{中间体2}):n(\text{乙醇胺}) = 1.0:1.1$, 中间体用量为 14.7 g(0.02 mol)。

虽然乙醇胺也可同时作为反应的缚酸剂, 但其价格较高。用几类无机碱作为缚酸剂并进行了对比实验, 结果如表5。3种碱对反应的影响相差不大,

由于碳酸氢钠碱性较氢氧化钠弱, 且价格较低, 故选用碳酸氢钠作缚酸剂, 可降低成本, 又省却了回收乙醇胺的麻烦。

表5 缚酸剂种类对反应的影响

缚酸剂	乙醇胺	碳酸氢钠	氢氧化钠
反应时间/h	9.0	9.0	9.0
收率/%	81.0	79.3	75.0

注:中间体2用量 0.01 mol, 甲苯 80 mL, 反应温度 110℃, $n(\text{中间体2}):n(\text{乙醇胺}) = 1.0:1.1$ 。

3 结语

以三聚氯氰、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基丁胺、环己烷、乙醇胺为主要原料, 三步法合成了 Tinuvin 152。最佳反应条件为:以丙酮为溶剂合成中间体1(二取代三聚氯氰); $n(\text{中间体1}):n(\text{环己烷}) = 1:67$, MoO_3 用量为中间体1质量的5.6%;以甲苯为溶剂, $n(\text{中间体2}):n(\text{乙醇胺}) = 1.0:1.1$, 碳酸氢钠为缚酸剂合成目标产物 Tinuvin 152。以三聚氯氰计, 目标产物的总收率为 64.4%。

参考文献

- [1] 吕永梅. 我国光稳定剂生产现状与发展趋势[J]. 化工新型材料, 2002, 30(5): 8-10.
- [2] 孟伟, 陈立功, 李阳, 等. 受阻胺光稳定剂 GW-944 的合成[J]. 精细化工, 2003, 20(9): 564-567.
- [3] 舒雪桂, 董传明, 白国义, 等. 受阻胺光稳定剂 Cyasorb UV-3346 的合成工艺改进[J]. 化学工艺与工程, 2006, 23(4): 327-330.
- [4] 王克智. N-取代烷氧基受阻胺光稳定剂及其应用[J]. 合成树脂及塑料, 1994, 11(1): 55-58.
- [5] 胡应喜, 刘霞, 陈赤阳. 受阻胺光稳定剂的开发研究进展[J]. 北京石油化工学院学报, 2004, 12(2): 15-22.
- [6] Gray R L. A novel nonreactive HALS boosts polyolefin stability[J]. Plastics Engineering, 1991, 47(6): 21-23.
- [7] 侯毓汾, 程倡伯. 活性染料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991: 18-80.
- [8] Ciba-Geigy Corporation(Ardsley, NY). Non-Migration 1-Hydrocarbyloxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1,3,5-Triazine Derivatives: US, 5216156 [P]. 1993-07-01. ■

阿克苏诺贝尔防护涂料新厂在华落成启用

阿克苏诺贝尔公司(AkzoNobel)日前宣布, 其设于苏州的一家生产和销售防护涂料的新厂正式启用。

在日前举行的开业庆典上, 阿克苏诺贝尔负责功能性涂料业务的董事会成员德亨纳(Leif Darner)表示, 自上世纪80年代末以来, 阿克苏诺贝尔的中国业务一直都保持着强劲的增长势头, 并且在不断扩张。他表示:“中国市场对本公司的全球战略目标十分关键, 这是世界最炙手可热的重点市场之一, 我们将全力以赴在此锐意扩展业务。去年我们为中国业务制定了新的目标, 力争到2012年时, 来自中国市场的年收入将达到20亿美元, 今天宣布的这个投资项目将协助我们朝上述目标迈进”。

阿克苏诺贝尔船舶及防护涂料业务部总经理 Bill McPherson 也在开业庆典上表示, 这家苏州新厂的投资额达到2300万欧元, 再次显示了公司对中国市场的重视。

另讯, 阿克苏诺贝尔公司近日公布了其今年第二季度业绩, 第二季度收入为38.7亿欧元。在固定货币条件下, 公司的三大业务领域都有增长, 增幅达8%。专业化学品业务和功能性涂料业务尤为突出, 分别实现13%和7%的增长。因此, 这使得公司抵消了货币带来的7%的负面影响。持续性运营业务净收入(不计算杂项)和合理价值调整下降了6%, 不计算杂项支出的持续运营业务的每股收益增长了5%。(刘仲)