

文章编号:1671-6833(2002)02-0020-03

# 光稳定剂中间体 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪的制备

李惠萍<sup>1</sup>, 蒋登高<sup>1</sup>, 张建华<sup>2</sup>, 王 雷<sup>1</sup>

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002; 2. 河南开普集团公司, 河南 巩义 451200)

**摘 要:** 作为受阻胺光稳定剂(HALS)的重要中间体, 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪(CDTMIZ)本身也是一种光稳定剂, 是合成其它高分子量光稳定剂的基础. 通过实验考证了溶剂、物料配比、添加方式及不同反应阶段的温度、时间等因素的影响; 通过对产物的熔点及元素分析, 得出了用水作溶剂时, 理论配比下两次加料, 反应阶段Ⅰ温度 5~8℃、时间 2h; 反应阶段Ⅱ温度 80℃、时间 24h, 得到了 CDTMIZ-一水合物, 熔点(223.8℃~226.4℃)及元素分析结果均与相关文献较一致.

**关键词:** 光稳定剂; 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪; 制备; 熔点; 元素分析

**中图分类号:** TQ 610.4<sup>+</sup>91

**文献标识码:** A

高分子材料暴露于阳光和高能射线中会发生氧化降解作用, 导致其制品变色, 表面失去光泽, 最终失去使用价值, 而使用光稳定剂可抑制或减缓光氧化作用, 提高聚合物制品的使用寿命. 受阻胺类光稳定剂(HALS)能通过多种途径捕获游离基, 分解过氧化物, 转移激发态能量, 使耐老化性能提高, 其光稳定性能比紫外线吸收剂高 2~4 倍<sup>[1]</sup>, 因此, 近年来发展迅速. 国内 HALS 的研究和生产有一定规模, 但总体上与国外差距较大, 产品吨位小, 急待开发和生产性能更优的品种. 由于 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪的结构特殊, 可合成带有多个三嗪环的大分

子且性能优的光稳定剂, 使其制备工艺得到更多的关注.

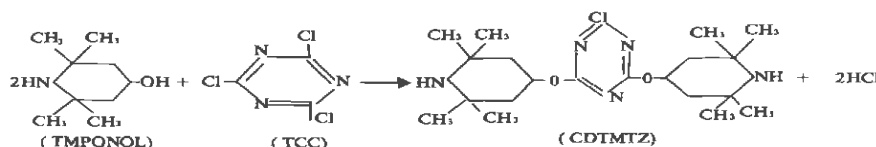
## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

三聚氰氯(TCC); 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TMPONOL); 二甲苯(AR); 金属钠(AR); 三乙醇胺(AR); 碳酸氢钠(AR); 二氯乙烷(AR).

### 1.2 实验原理与方法

由 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇和三聚氰氯合成 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪(CDTMIZ)的反应式如下:



在液相, 三分子同时碰撞反应一般少见. 由于三聚氰氯结构中的三嗪环非常稳定, 与三嗪环相连接的三个氯原子具有不同的反应活性, 依 Eierz-David 法则, 在水相中, 正常情况下, 第一个氯原子在 0~5℃反应, 第二个氯原子在 30~50℃反应,

第三个氯原子在 70~100℃反应, 但常常随反应组分不同而有例外. 本文产品是三嗪环上的两个氯原子被取代, 因此, CDTMIZ 的合成可分为两步进行: 在较低温度下, 取代一个氯原子, 产生一分子氯化氢; 在较高温度下, 发生第二个氯原子的取

收稿日期: 2002-01-20; 修订日期: 2002-03-12

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(004031400)

作者简介: 李惠萍(1958-), 女, 河南省洛宁县人, 郑州大学副教授, 硕士研究生, 主要从事精细有机合成方面的研

代,同时放出一分子氯化氢.两个阶段反应温度的控制是关键.其次,要得到一氯三嗪物,需添加缚酸剂<sup>[3]</sup>.

对原料提纯、溶剂筛选后,采用正交试验分别考察了反应第一阶段和第二阶段的温度、时间、原料配比、缚酸剂用量及三聚氰氯加料方式对产品收率及熔点的影响,得到了较好的产品收率.

1.3 实验步骤

将带有温度计、搅拌器及回流冷凝器的三口烧瓶放入恒温装置,在一定浓度的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液中加入 TMPONOL 制备其钠盐溶液(溶剂不同

制备方法不同),然后按配比缓慢、分批加入三聚氰氯,在指定温度下反应一定时间后,冷却、过滤、洗涤、结晶提纯并干燥得到白色粉末状产品 CDTMIZ,用 X6 精密熔点测定仪及元素分析仪测定产品的有关性质.

2 实验结果与讨论

2.1 正交试验结果

用正交试验法研究溶剂用量、原料配比及添加方式、反应温度、时间、缚酸剂用量等因素的影响.安排正交试验 L<sub>18</sub>(2<sup>1</sup>×3<sup>7</sup>),结果见表 1.

表 1 正交试验因素及结果分析表

Tab.1 Perpendicular experiment factors and result analysis										
序号	温度 I/℃	时间 I/h	配比/ ml	NaHCO <sub>3</sub> / ml	溶剂量/ ml	CNCl <sub>3</sub> 加入方式	温度 II/℃	时间 II/h	收率/ %	熔点/ ℃
1	7~9	1.0	1.2:2	2.0	200	一次加入	75	21	25.8	222~225
2	7~9	1.0	1.0:2	1.0	150	二次加入	80	18	30.1	221~227
3	7~9	1.0	1.5:2	1.5	250	三次加入	85	24	32.3	220~226
4	7~9	1.5	1.2:2	1.5	150	一次加入	85	18	39.1	216~221
5	7~9	1.5	1.0:2	2.0	250	二次加入	75	24	22.2	221~225
6	7~9	1.5	1.5:2	1.0	200	三次加入	80	21	26.5	217~221
7	7~9	2.0	1.0:2	1.0	250	一次加入	85	21	32.4	219~225.3
8	7~9	2.0	1.5:2	1.5	200	二次加入	75	18	35.4	223~227.3
9	7~9	2.0	1.2:2	2.0	150	三次加入	80	24	46.3	222~225.6
10	10~13	1.0	1.5:2	1.0	150	一次加入	75	24	23.0	220~225.7
11	10~13	1.0	1.2:2	1.5	250	二次加入	80	21	30.7	221~227
12	10~13	1.0	1.0:2	2.0	200	三次加入	85	18	32.9	222~225.7
13	10~13	1.5	1.5:2	2.0	250	一次加入	80	18	29.8	220~225.8
14	10~13	1.5	1.2:2	1.0	200	二次加入	85	24	37.4	219~224.5
15	10~13	1.5	1.0:2	1.5	150	三次加入	75	21	30.4	221~226
16	10~13	2.0	1.0:2	1.5	200	一次加入	80	24	29.5	219~225.5
17	10~13	2.0	1.5:2	2.0	150	二次加入	85	21	33.6	220~225
18	10~13	2.0	1.2:2	1.0	250	三次加入	75	18	20.7	222.6~226
位	290.1	174.8	177.6	170.1	202.5	179.6	157.5	188	—	—
级	268.0	185.4	200.0	197.4	187.5	189.4	192.9	179.4	—	—
和	—	197.9	180.6	190.6	168.1	189.1	207.7	190.7	—	—
极差	22.1	23.1	22.4	27.3	34.4	9.8	50.2	11.3	—	—

2.2 结果讨论

对表 1 进行比较和综合分析,从收率角度考虑,温度 II 的影响最大(极差为 50.2),温度 II 升高,产品收率提高;其次是溶剂水的用量,水用量增加,收率明显降低,主要因为三聚氰氯强烈的水解作用,在 0℃冰水中可存在 12h 不水解,水温超过 10℃即发生水解,而在 30℃经过 1h 就约有 40%水解.因此,第一阶段的反应温度定在 10℃以下,发生第一个氯原子的取代,但没有反应的三聚氰氯仍然不可避免地要发生水解,这是整个试验收率不高的原因所在(最高为 46.3%).三聚氰

氯的加料方式影响最小(极差为 10.1)选取第二种.

对产物同时进行了熔点和元素分析后,发现随第二阶段反应温度升高,产物的熔点越高,元素分析也与理论计算值不吻合.原因可能为:升温一方面可加速二氯、三氯的取代,由文献[3]可知,三氯取代物熔点为 198~200℃,二氯取代物(CDTMIZ)一水合物熔点为 225~226℃,如果发生了多氯取代,熔点应降低而不是升高.说明升温另一方面加剧了三聚氰氯的水解,使得产物中多氯取代物并不多.因此,单纯收率高还不能认为都

是产物 CDTMIZ(二氯取代物)。试验条件优化后的产物元素分析结果及熔点如表 2 所示。

从表 2 中可看出,本实验结果与文献值稍有偏差,原因之一是实验中所用原料均为工业品,尤其是三聚氰氯,外观发黄且有块状物,表明已有明显水解发生。筛除除去块状物,再用二氯乙烷重结晶提纯。尽管如此,其元素分析结果仍与理论计算结果有偏差,见表 3。

表 2 C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>OCl·H<sub>2</sub>O 元素分析结果及熔点  
Tab.2 Elemental analysis by weight and m.p. of C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>N<sub>5</sub>OCl·H<sub>2</sub>O

项目	N/%	C/%	H/%	O/%	Cl/%	熔点/℃
理论值	15.78	56.79	8.63	10.81	7.99	—
试验值	15.69	56.44	8.38	11.25	8.00	223.8~226.4
文献值	15.71	56.50	8.72	11.21	7.86	225~226

表 3 主要原料元素分析结果

Tab.3 Elemental analysis by weight of reagents		%				
项目	物质	H	C	N	Cl	O
理论值	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	—	19.52	22.78	57.75	—
计算值	哌啶醇	12.10	68.79	8.92	—	10.19
原料提	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	0.005	19.88	22.92	56.25	0.95
纯结果	哌啶醇	12.39	69.27	9.12	—	10.11

3 结论

- (1) 光稳定剂中间体 2-氯-4,6-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-1,3,5-三嗪的制备,用水作溶剂时,适宜的条件为第一阶段反应温度 5℃~8℃,时间 2 小时,第二阶段反应温度 75℃~80℃,时间 24 小时,TPPONOL 与 TCC 用理论配比。
- (2) 在适宜条件下制备的产物熔点 223.8~226.4℃,与文献值较为吻合;元素分析结果与理论计算值及文献值都较为一致。
- (3) 水作溶剂,成本低,操作简单,后处理方便且无污染,具有很好的工业应用前景。

参考文献:

[1] 程铸生.精细化学品化学[M].上海:华东化工学院出版社,1990.

[2] MIGNANI A M, GRAZIANO J. Process for the preparation of 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl-oxy-1,3,5-triazines with two or more triazine rings[P]. European Patent: 0601978 A1, 1993-01-04.

[3] ALEXANDER M C, JAMES J, BARRY C. Piperidine Derivatives[P]. US Patent: 4028334, 1977-02-01.

[4] 周彩荣,李惠萍,钟 贤.新型通气法精制脲的研究[J].郑州工业大学学报,1999,20(1):75-78.

Preparation of 2-Chloro-4,6-bis(2,2,6,6-Tetramethyl  
Piperidinyl-4-Oxy)-1,3,5-Triazine

LI Hui-ping<sup>1</sup>, JIANG Deng-gao<sup>1</sup>, ZHANG Jian-hua<sup>2</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan CAPA Group, Gongyi 451200, China)

**Abstract:** As a kind of intermediate of hindered amine light stabilizers (HALS), 2-chloro-4,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl piperidinyl-4-oxy)-1,3,5-triazine (CDTMIZ) is a kind of light stabilizer as well as base of macromolecule HALS. During the two stages of preparation of CDTMIZ, the reaction temperature and time, solvent, reactants ratio and adding manner of Tricyanogen chloride (TCC) are examined. The suitable preparation parameters obtained under theoretical reagents ratio in solvent water are:  $T_1=5\sim8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_1=2\text{ h}$ ;  $T_2=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_2=24\text{ h}$ . The melting point of CDTMIZ is  $223.8\text{ }^{\circ}\text{C}\sim226.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Key words:** light stabilizer; 2-chloro-4,6-bis(2,2,6,6-tetramethyl piperidinyl-4-oxy)-1,3,5-triazine; preparation; melting point; elemental analysis