(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C07D 211/44

(45) 공고일자 2002년12월28일
(11) 등록번호 10-0349629
(24) 등록일자 2002년08월08일

(21) 출원번호 10-1995-0028656
(22) 출원일자 1995년08월29일

(65) 공개번호 특1996-0007561
(43) 공개일자 1996년03월22일

(30) 우선권주장 08/298898 1994년08월31일 미국(US)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 존죠세프루찌
미합중국10512뉴욕카르멜안로드72

(74) 대리인 이태희

심사관 : 강춘원

(54) N-옥실장애아민에스테르의제조방법

요약

N-옥실 장애 아민의 제조시 오르토티탄산 테트라알킬 에스테르 교환반응 촉매를 사용할 때, 적정온도(90~130℃) 및 지방족 탄화수소 용매를 사용할 경우 N-옥실 화합물이 높은 수율 및 고순도로 수득된다. N-옥실 화합물은 광안정화제이며 또한 에틸렌으로 포화되지 않은 단량체의 조기숙성 중합을 방지하는데 효과적인 억제제이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 장애 아민, 특히 장애 아민 에스테르의 N-옥실 유도체의 향상된 제조방법에 관한 것이다. 이같은 N-옥실 유도체는 광안정화제이며 또한 에틸렌으로 불포화된 단량체의 조기숙성 중합을 방지하는데 효과적인 억제제이다.

본 N-옥실 화합물을 다양한 방법으로 제조할 수 있다. 한가지 방법이 미합중국 특허 제 4,665,185호에 설명된바, N-H 잔기를 갖는 장애아민이 적당한 금속 카르보닐, 산화물 또는 알콕시드 촉매의 존재하에서 히드로과산화물(예: 삼산화 몰리부덴 촉매하에서 t-부틸 히드로과산화물)로 산화된다.

텅스텐산 나트륨 촉매의 존재하에서 과산화수소로 장애아민을 산화시키는 것이 「V.Kaliska 일행, Chem.Pap,,42 (2), 243-8(1988)[Chem,Abst.109, 92734n(1988)]」에 보고되었다. 장애아민이 피페리딘 고리의 4-위치에서 지방산기를 가질 때 초음파의 사용은 반응을 촉진시킨다.

본 N-옥실 화합물의 제조방법은 「I.Dragutan.Free Radical Res. Comm, 9(3-6), 379(1990)」 및 「V. D. Stolle일행,, Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser, Khim, 11, 2578(1981) [Chem.Abst.96,84950c(1982)]」에 제시된 바와 같이 촉매로서 나트륨 메톡시드 또는 에틸산 나트륨을 사용하여 1-옥실 장애 아민 알코올에 의해 카르복시산의 저급 알킬 에스테르를 에스테르 교환반응시키는 것으로 설명되어 왔다. 리튬 아미드를 포함하는 이같은 촉매는 많은 반응에서 산화-환원 부산물의 형성 및 분해를 유발하여 바람직한 N-옥실 에스테르 생성물을 거의 형성시킬 수 없음이 주목된다.

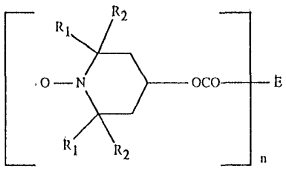
미합중국특허 제 5,218,116호는 장애아민이 티탄 실리칼사이트인 티탄 촉매 또는 합성 제올라이트의 존재하에서 과산화 수소에 의해 장애아민의 N-옥실 유도체로 산화될 수 있음을 설명한다. EP 574,667 A1은 2가 금속 촉매가 동일한 목적으로 유용함을 설명한다.

러시아(SU) 특허 제 1,168,556호는 크실렌에서, 오르토티탄산 테트라알킬 에스테르 교환반응 촉매의 존재하에서, 125 140℃에서 모노- 또는 디-카르복시산의 저급알킬 에스테르와 상응하는 4-히드록시 화합물을 반응시켜 카르복시산의 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-일 에스테르를 제조하는 것을 설명한다. 수율은 51%에서 84%까지 다양하다고 보고되었다. 상기 특허에서는 125℃이하에서 반응이 행해질 때, 수율이 상당히 낮아짐을 언급한다.

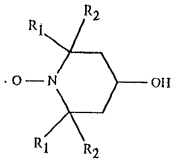
실질적으로, 상기 러시아 참고문헌에 설명된 조건(즉 140℃에서의 크실렌)을 사용할 경우 N-옥실기의 반응성으로 인해 다양한 부산물과 함께 바람직한 N-옥실 생성물이 낮은 수율로 얻어진다.

러시아 참고문헌이 일반적으로 N-옥실 에스테르 생성물의 제조방법을 설명하지만, 상기 공정에서 구별된 화학적으로 중요한 개선점은 N-옥실 에스테르 생성물을 높은 수율, 저온에서의 고순도 및 우수한 양성 용매 시스템으로 제조하는 개선된 방법이 얻어진다는 점이다.

하기 일반식(I)의 N-옥실 화합물을 제조하기 위한 개선된 방법은 오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시티탄 에스테르 교환반응 촉매의 존재하에서 하기 일반식(II)의 화합물 n당량을 일반식 E-[COOT]n의 화합물 1당량과 반응시킴에 있어서, 지방족 탄화수소 용매 또는 이들 용매의 혼합물(용매의 끓는점 범위는 90 130℃)의 존재하에서 90~130℃에서 반응을 수행하는 것을 포함한다:



(I)



(II)

상기식에서,

n은 1,2,3 또는 4이고,

R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나, 또는 R_1 및 R_2 는 함께 펜타메틸렌이며,

n이 1일 때, E는 탄소수 1내지 19의 알킬, 탄소수 2내지 17의 알케닐, 페닐 또는 탄소수 1내지 4의 알킬 1내지 3에 의해 치환된 상기 페닐이고,

n이 2일 때, E는 직접 결합, 탄소수 2내지 12의 알킬렌, 페닐렌이며,

n이 3일 때, E는 탄소수 3내지 7의 알칸트리일, 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일이고,

n이 4일 때, E는 탄소수 4내지 8의 알칸테트라일 또는 1,2,4,5-벤젠테트라일이며, T는 탄소수 1내지 4의 알킬이다.

페닐렌으로서 E는 o-페닐렌, m-페닐렌 또는 p-페닐렌일 수 있다.

바람직하게는, n은 1 또는 2이다.

바람직하게는, R_1 및 R_2 은 각각 메틸이다.

n이 1일 때, E는 바람직하게는 탄소수 1내지 17의 알킬 또는 페닐이고; 특히 탄소수 1내지 17의 알킬이다.

n이 2일 때, E는 바람직하게는 직접 결합, 탄소수 2내지 8의 알킬렌 또는 페닐렌; 특히 탄소수 2내지 8의 알킬렌이다.

가장 바람직하게는, n은 2이다.

바람직하게는, 상기 반응이 95 110℃에서 행해진다.

일반식(I)의 특히 바람직한 화합물은 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-일)세바케이트이다.

본 방법에서 유용한 용매는 90~130℃범위의 끓는점을 갖는 헵탄, 이소옥탄, n-옥탄, 리그로인, 미네랄 스피리트 및 나프톨라이트를 포함하는 군에서 선택된 지방족 탄화수소 용매이다.

바람직하게는, 용매는 이소옥탄 또는 헵탄이다.

러시아 방법에서 사용된 방향족 용매(예:크실렌)는 N-옥실 라디칼과 반응하여 다양한 부산물(예: N-0-메틸벤질 에테르 생성물)을 형성하여 수율 및 바람직한 N-옥실 화합물의 순도를 현저히 감소시킨다.

본 방법에서 사용된 지방족 탄화수소 용매는 바람직한 온도범위에서 N-옥실 라디칼과 반응하지 않으므로 러시아 방법에서 얻어진 바람직하지 않은 오염물질인 부산물없이 N-옥실 생성물이 높은 수율 및 고순도로 단리된다. 용매 스트립 처리 및 재결정화의 필요없이 생성물이 쉽게 단리된다.

바람직하게는, 오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매에 있어서, 알킬 또는 알콕시는 탄소수 1내지 8이다.

바람직하게는, 에스테르 교환반응 촉매는 오르토티탄산 테트라알킬이다. 가장 바람직하게는, 촉매는 오르토티탄산 테트라이소프로필이다.

특히 기술적으로 관심을 끄는 방법은 하기와 같은 방법이다:

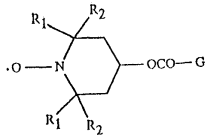
일반식(I)에서, n이 1또는 2이고,

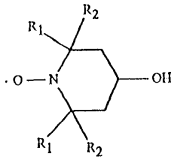
n이 1일 때, E는 탄소수 1 내지 17의 알킬 또는 페닐이며,

n이 2일 때, E는 직접 결합, 탄소수 2내지 8의 알킬렌 또는 페닐렌이고,

용매는 끓는점 범위가 90 130℃인 헵탄, 이소옥탄, n-옥탄, 리그로인, 미네랄 스피리트 및 나프톨라이트의 포함하는 군에서 선택된 지방족 탄화수소 용매이며, 오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매에서, 알킬 또는 알콕시는 탄소수 1내지 8이다.

또한, 본 발명은 오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매의 존재하에서, 지방족 탄화수소 용매 또는 이들 용매의 혼합물(용매의 끓는점 범위는 90 130℃)의 존재하에서, 하기 일반식(II)의 화합물 1당량을 일반식 E-[COOT]n의 화합물 1당량과 90 130℃에서 반응시켜 하기 일반식(III)의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다:


(III)


(II)

상기식에서,

R_1 및 R_2 은 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나, 또는 R_1 및 R_2 은 함께 펜타메틸렌이고,

G는 -E-COOT이며,

E는 직접 결합, 탄소수 2내지 12의 알킬렌, o-페닐렌, m-페닐렌 또는 p-페닐렌이고, T는 탄소수 1내지 4의 알킬이다.

바람직하게는, 일반식(III)의 화합물에서 R_1 및 R_2 은 각각 메틸이고 E는 탄소수 2내지 8의 알킬렌이다.

기술적으로 관심을 끄는 방법은 하기와 같은 방법이다:

일반식(III)의 화합물에서, R_1 및 R_2 은 각각 메틸이고 E는 직접결합, 탄소수 2내지 8의 알킬렌 또는 페닐렌이며;

용매는 끓는점 범위가 90 130℃인 헵탄, 이소옥탄, n-옥탄, 리그로인, 미네랄 스피리트 및 나프톨라이트를 포함하는 군에서 선택된 지방족 탄화수소 용매이고;

오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매에서, 알킬 또는 알콕시는 탄소수 1내지 8이다.

본 방법에서 일반식(III)의 화합물을 제조하기 위한 기타 바람직한 한정요소(예:온도, 용매 및 촉매)는 상기 일반식(I)의 화합물을 제조하기 위한 공정에서 상술한 바와 같다.

또한, 일반식(III)의 화합물은 에틸렌으로 불포화된 단량체의 조기 숙성 중합을 방지하기 위한 억제제로서 상당히 효과적이다.

또한, 불완전한 에스테르 교환반응이 일어난 본 방법의 생성물, 즉 개시 물질인 E[COOT]n으로 부터의 알킬 에스테르기 일부가 여전히 존재하는 생성물은 에틸렌으로 불포화된 단량체가 성숙전 중합화하는 것을 막는 억제제로서 여전히 효과적인 혼합물임은 주목할 만 하다.

일반식(II)의 화합물과 같은 중간 물질, 다양한 저급 알킬 에스테르 개시 물질 및 티탄 촉매는 모두 시판되는 물질이다.

하기 실시예는 단지 설명을 위한 것으로, 어떤 방법으로도 본 발명의 범위를 제한하지 않는다.

실시예 1

세바크산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)

교반기, 질소 삽입구, 온도계, 냉각기 및 딘-스타크 트랩(Dean-Stark tarp)을 구비한 가지가 3개 달린 300mL 플라스크에 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘-4-올34.45g(0.2몰), 세바크산 디메틸 23.0g(0.1몰) 및 헵탄 110ml를 첨가한다. 반응 혼합물을 가열하여 환류시켜 플라스크의 내용물을 건조시키고 딘-스타크 트랩으로 부터 다소 혼탁한 증류액을 제거한다. 혼합물을 약 75℃로 냉각시키고 오르토티탄산 테트라이소프로필 0.5g 및 헵탄 15ml를 플라스크에 첨가한다. 혼합물을 가열하여 환류시키고 디-스타크 트랩에서 메탄올이 수집되도록 하면서 100 105℃의 환류온도에서 24시간 동안 계속 가열한다. 물(5ml)을 첨가하고 물의 전부 또는 대부분이 제거될 때 까지 계속 가열한다. 반응 혼합물을 약간 냉각시키고 여과하여 헵탄으로 세척한다. 오렌지색 결정을 정치상태에서 형성하고 여과에 의해 수집하며 헵탄으로 세척한다. 오렌지색 결정 생성물이 99~101℃에서 용융된다.

액체 크로마토그래피 분석 결과 생성물의 순도는 97% 이었다. 회수된 수율이 46.8g(89.6%)인 반면, 잔류물 분석후 얻어진 총수율은 92.3%이다.

분석:

C_{28} H_{50} N_2 O_6의 이론값: C, 65.8; H, 9.9; N, 5.5.

실측값: C, 66.1; H, 10.3; N, 5.4.

실시예 2

아디프산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)

실시예 1의 일반적인 방법에 따라, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올20.8g(0.119몰), 아디프산 디메틸 10.3g(0.06몰) 및 헵탄 70ml를 가열하여 환류시키고 다소 혼탁한 증류액 15ml를 딘-스타크 트랩으로부터 제거한다. 혼합물을 약 75℃로 냉각시키고 헵탄 15ml에의 오르토티탄산 테트라이소프로필 0.3g을 플라스크에 첨가한다. 혼합물을 가열하여 환류시키고 7시간동안 환류 온도 100~105℃에서 계속 가열한다. 가열을 멈추고 반응 혼합물을 상온으로 냉각시킨다. 헵탄 15ml에 용해된 오르토티탄산 테트라이소프로필 0.3g을 플라스크에 첨가한다. 혼합물을 가열하여 환류시키고 환류 온도 100 105℃에서 다시 6시간 동안 계속 가열한다. 이어서, 물(2ml) 및 톨루엔 50ml를 반응 혼합물에 첨가하고 물이 제거될 때까지 계속 가열한다. 반응 혼합물을 여과하고 톨루엔으로 세척한다. 여과액을 진공 스트

립 처리하고 잔류물을 헵탄으로부터 재결정화한다. 오렌지색 결정을 정치상태에서 형성하고 여과에 의해 수집하며 헵탄으로 세척한다. 결정이 121 122℃에서 용융된다.

액체 크로마토그래피 분석결과 생성물의 순도는 97.7% 이었다. 회수된 수율이 23.6g(85.1%)인 반면, 여과액 분석후 얻어진 총수율은 91.2%이다.

분석:

$C_{24}H_{42}N_2O_6$의 이론값: C, 63.4; H, 9.3; N, 6.2.

실측값: C, 63.6; H, 9.6; N, 6.1.

실시예 3

세바크산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)

실시예 2의 일반적인 방법에 따라, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올36.2g(0.21몰, 5몰% 과량), 세바크산 디메틸 23.0g(0.1몰) 및 이소옥탄 110ml를 반응시켜 녹는점이 101 103℃인 오렌지색 결정을 수득한다.

액체 크로마토그래피 분석결과 결정의 순도는 94.1% 이었다. 회수된 수율이 48.9g(90.0%)인 반면, 여과액 분석후 얻어진 총수율은 93.0%이다.

실시예 4-14

실시예 1,2 또는 3의 일반적 방법에 따라 추가로 모노 및 비스-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)에스테르를 제조한다. 하기표에 결과를 나타내었다.

실시예	에스테르	용매	시간 (hour)	온도 (℃)	퍼센트 총수율
4	세바케이트	헵탄	11	100-2	91.7
5	세바케이트	헵탄	14	70-71	저온에 기인한 낮은 수율
6	세바케이트	이소옥탄	13.5	100-2	90.0
7	숙시네이트	이소옥탄	11	100-6	91.1
8	스테아레이트	헵탄	24	102-4	86.8
9	카프릴레이트	헵탄	24	101-3	>95
10	카프로에이트	헵탄	24	101-3	>95
11	벤조에이트	헵탄	24	101-3	>95
12	옥실레이트	헵탄	24	98-101	91.2
13	이소프탈레이트	헵탄	24	98-104	93.5
14	테레프탈레이트	헵탄	24	100-102	94.0

*촉매가 오르토티탄산 테트라부틸인 실시예 8의 경우를 제외하고 각 실시예에서의 촉매는 오르토티탄산 테트라이소프로필이다.

실시예 6-7 및 9-12는 실시예 1의 방법에 따라 행해진다.

실시예 4-5 및 8은 실시예 2의 방법에 따라 행해진다.

실시예 13-14는 실시예 3의 방법에 따라 행해진다.

실시예 16-23

세바크산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)

실시예 1,2 또는 3의 방법을 다른 오르토티탄산 테트라알킬 촉매를 사용하여 반복할 때, 표제 화합물이 하기 표와 같이 높은 수율로 얻어진다.

실시예	$Ti(OR)_4$ 촉매 R	용매	시간 (hour)	퍼센트 총수율*
16	에틸	헵탄	24	93.5
17	프로필	헵탄	24	87.2
18	부틸	헵탄	13	80.7
19	에틸	헵탄	24	87.5
20	이소프로필	이소옥탄	13	93.0
21	이소프로필	헵탄	24	92.3
22	2-에틸-헥실	헵탄	24	89.2
23	**	헵탄	24	89.1

*실험으로부터 여과액의 LC-분석후 총 수율을 결정한다.

**촉매는 염화 트리이소프로폭시 티탄이다.

실시예 24

세바크산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸

실시예 1의 방법에 따를 때, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올 및 세바크산 디에틸 동몰을 오르토티탄산 테트라이소프로필의 존재하에서 헵탄에서 반응시켜 표제 화합물을 제조한다.

실시예 25

세바크산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸

세바크산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)

실시예 1의 방법을 따른 때, 에스테르 교환반응이 완료되기전 에스테르 교환반응을 4시간 후 멈춘다. 반응 혼합물은 양 표제 화합물중 일부를 포함하는 물질의 혼합물을 포함한다. 혼합물이 각 성분으로 분리될 수 있다. 세바크산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸 성분이 단리되고 하기 성분 분석에 의해 나타나는 바와 같이 확인된다.

분석 :

C_{20} H_{36} NO_5의 이론값: C, 64.8; H, 9.8; N, 3.8.

실측값: C, 65.1; H, 10.2; N, 3.8.

실시예 26-32

실시예 24의 일반적 방법에 따라, 일반식(III)의 하기 에스테르를 제조하였다.

실시예	에스테르
26	옥살산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸
27	숙신산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸
28	글루타르산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸
29*	아디프산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸
30	수베르산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸
31	프탈산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸
32	이소프탈산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸

*분석:

C_{16} H_{28} NO_5의 이론값: C, 61.1; H, 9.0; N, 4.5.

실측값: C, 61.1; H, 9.2; N, 4.5.

실시예 33

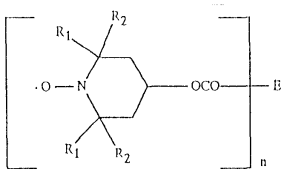
세바크산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸

실시예 24의 방법을 따를 때, 오르토티탄산 테트라알킬 에스테르 교환반응 촉매를 염화 트리이소프로폭시 티탄 촉매 동량으로 대신하여, 표제 화합물을 높은 수율로 얻는다.

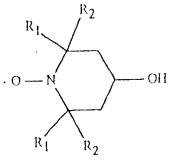
(57) 청구의 범위

청구항 1.

오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매의 존재하에서, 하기 일반식(II)의 화합물 n당량을 일반식 E-[COOT]n의 화합물 1당량과 반응시킴에 있어, 용매의 끓는점 범위가 90 130℃인 지방족 탄화수소 용매 또는 이들 용매의 혼합물의 존재하에 90 130℃에서 반응을 수행하는 것을 포함하는 일반식(I)의 N-옥실 화합물의 제조방법:



(I)



(II)

상기식에서,

n은 1,2,3 또는 4이고,

R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나, 또는 R_1 및 R_2는 함께 펜타메틸렌이며,

n이 1일 때, E는 탄소수 1내지 19의 알킬, 탄소수 2내지 17의 알케닐, 페닐 또는 탄소수 1내지 4의 알킬 1내지 3에 의해 치환된 상기 페닐이고,

n이 2일 때, E는 직접 결합, 탄소수 2내지 12의 알킬렌 또는 페닐렌이며,

n이 3일 때, E는 탄소수 3내지 7의 알칸트리일, 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일이고,

n이 4일 때, E는 탄소수 4내지 8의 알칸테트라일 또는 1,2,4-벤젠트리일 또는 1,3,5-벤젠트리일이며,

T는 탄소수 1내지 4의 알킬이다.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 일반식(I)에서 n이 1 또는 2인 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 일반식(I)에서 R_1 및 R_2 가 각각 메틸인 방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 일반식(I)에서, n이 1또는 2이고,

n이 1일 때, E는 탄소수 1 내지 17의 알킬 또는 페닐이며,

n이 2일 때, E는 직접 결합, 탄소수 2내지 8의 알킬렌 또는 페닐렌이고,

용매는 끓는점 범위가 90 130℃인 헵탄, 이소옥탄, n-옥탄, 리그로인, 미네랄 스피리트 및 나프톨라이트를 포함하는 군에서 선택된 지방족 탄화수소 용매이며,

오토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매에서, 알킬 또는 알콕시가 탄소수 1내지 8인 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 반응이 95 110℃에서 행해지는 방법.

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 용매가 이소옥탄 또는 헵탄인 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 촉매가 오르토티탄산 테트라알킬인 방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 촉매가 오르토티탄산 테트라이소프로필인 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 일반식(I)의 화합물이 하기의 화합물인 방법:

세바크산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일),

아디프산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일),

숙신산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일),

옥살산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일),

이소프탈산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일),

테레프탈산 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일),

벤조산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일,

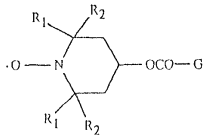
스테아르산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일,

카프로산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 또는

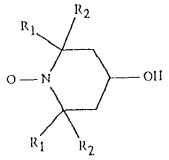
카프릴산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일.

청구항 10.

오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시티탄 에스테르 교환반응 촉매의 존재하에서, 끓는점 범위가 90 130℃인 지방족 탄화수소 용매 또는 이들 용매의 혼합물의 존재하에서, 하기 일반식(II)의 화합물 1당량을 일반식 E-[COOT]n의 화합물 1당량과 90 130℃에서 반응시켜 하기 일반식(III)의 화합물을 제조하는 방법:



(III)



(II)

상기식에서,

R_1 및 R_2은 독립적으로 메틸 또는 에틸이거나, 또는 R_1 및 R_2은 함께 펜타메틸렌이고,

G는 -E-COOT이며,

E는 직접 결합, 탄소수 2내지 12의 알킬렌, o-페닐렌, m-페닐렌 또는 p-페닐렌이고, T는 탄소수 1내지 4의 알킬이다.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 일반식(III)의 화합물에서,

R_1 및 R_2은, 각각 메틸이고 E는 직접결합, 탄소수 2내지 8의 알킬렌 또는 페닐렌이며; 용매는 끓는점 범위가 90 130℃인 헵탄, 이소옥탄, n-옥탄, 리그로인, 미네랄 스피리트 및 나프톨라이트를 포함하는 군에서 선택된 지방족 탄화수소 용매이고; 오르토티탄산 테트라알킬 또는 염화 트리알콕시 티탄 에스테르 교환반응 촉매에서, 알킬 또는 알콕시는 탄소수가 1내지 8인 방법.

청구항 12.

제 10항에 있어서, 일반식(III)의 화합물이 하기의 화합물인 방법:

옥살산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸,

숙신산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸,

글루타르산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸,

아디프산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸,

수베르산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸,

세바크산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸,

세바크산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸,

프탈산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 에틸, 또는

이소프탈산 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 메틸.