SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(22) Dátum podania: 28.08.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/298 898

(32) Dátum priority: 31.08.94

(33) Krajina priority: US

(43) Dátum zverejnenia: 05.06.1996

(86) Číslo PCT:

(21) Číslo dokumentu:

1064-95

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[6] :

C 07D 211/92,
C 07D 211/94,
C 07D 211/06,
C 07D 211/08

(71) Prihlasovateľ: CIBA-GEIGY AG, Basle, CH;

(72) Pôvodca vynálezu: Luzzi John Joseph, Carmel, NY, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby stéricky bránených N-oxy-laminoesterov**

(57) Anotácia:
Stéricky bránené N-oxylaminoestery boli pripravené použitím transesterifikačného katalyzátora na báze tetraalkylortotitanátu v prostredí alifatického uhľovodíka ako rozpúšťadla. Za miernych podmienok (90-130°C) sa získali N-oxy-laminoestery vo vysokých výťažkoch a čistote. N--oxylzlúčeniny sú použiteľné ako stabilizátory proti pôsobeniu svetla a taktiež ako inhibítory predčasnej polymerácie etylenicky nenasýtených monomérov.

Spôsob výroby stéricky bránených N-oxylaminoesterov

Oblasť techniky

Vynález sa týka zdokonaleného spôsobu výroby stéricky bránených amínov, najmä stéricky bránených aminoesterov. Tieto N-oxylderiváty slúžia ako stabilizátory proti pôsobeniu svetla a rovnako ako účinné inhibítory na prevenciu predčasnej polymerácie etylenicky nenasýtených monomérov.

Doterajší stav techniky

Spomínané N-oxylzlúčeniny je možné pripravovať mnohými spôsobmi. Jedna metóda je opísaná v USA patentovom spise č. 4, 665.185, kde sa stéricky bránený amín, ktorý má skupinu N-H, oxiduje peroxidom vodíka v prítomnosti vhodného karbonylu kovu, oxidu alebo alkoxidu ako katalyzátora, napríklad terc.-butylperoxidu v prítomnosti oxidu molybdénového ako katalyzátora.

Oxidáciu stéricky bráneného amínu peroxidom vodíka v prítomnosti katalyzátora na báze wolframanu sodného opísali V. Kaliska a sp., Chem. Pap., 42 (2), 243 až 248 (1988)(Chem. Abst. 109, 92734n, 1988). Reakciu uľahčuje použitie ultrazvuku, keď stéricky bránený amín má v polohe 4 piperidínového jadra zvyšok mastnej kyseliny.

Spôsob prípravy spomínaných N-oxylzlúčenín transesterifikáciou nižšieho alkylesteru karboxylovej kyseliny pomocou stéricky bráneného 1-oxylaminoalkoholu bol už tiež opísaný, ako referuje I. Dragutan, Free Radical Res. Comm. 9 (3-6), 379 (1990) a V. D. Stolle zo sp., Izv. Akad. Nauk ZSSR, Ser. Khim. 11, 2578 (1981)(Chem. Abst. 96, 84950c (1982)), a to s použitím metoxidu alebo etylátu sodného ako katalyzátora. Poznamenáva sa, že tieto katalyzátory, vrátane lítiumamidu, spôsobujú vážne rozkladné reakcie a tvorbu oxidačno-redukčných vedľajších produktov v mnohých prípadoch, čo je príčinou nízkych výťažkov žiadaných N-oxylesterov.

V USA patentovom spise č. 5,218.116 je uvedené, že stéricky bránené amíny je možné oxidovať na príslušné N-oxylderiváty peroxidom vodíka v prítomnosti katalyzátora na báze titánu, čo je titániumsilikalit alebo syntetický zeolit. V EP 574.667 A1 je uvedené, že k tomu istému účelu sú použiteľné katalyzátory na báze dvojmocného kovu.

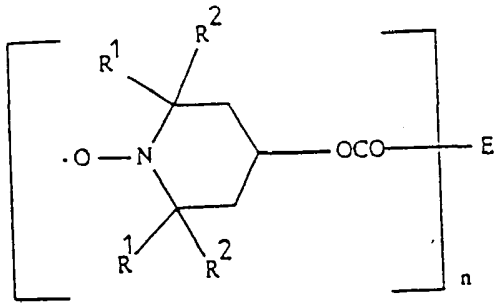
Ruský (sovietsky) patentový spis č. 1,168.556 opisuje prípravu 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidínylesterov kaboxylových kyselín reakciou zodpovedajúcich 4-hydroxyzlúčenín s nižšími alkylesterami mono- alebo dikarboxylových kyselín pri teplote 125 až 140 °C v prítomnosti transesterifikačného katalyzátora typu tetraalkyl-ortotitanátu v xyléne. Je uvedené, že výťažky kolíšu od 51 až do 84 % teórie. V už zmienenom patentovom spise sa ďalej konštatuje, že ak reakcia prebieha pri teplote nižšej ako 125 °C, poskytuje aj podstatne nižšie výťažky.

Vďaka reaktívnej povahe N-oxylskupiny a pri použití podmienok opísaných v ruskom patentovom spise, najmä xylénu a teploty 140 °C, vzniká žiadaný N-oxylderivát skutočne v nízkych výťažkoch a je sprevádzaný veľkým množstvom rôznych vedľajších produktov.

Hoci ruský patentový spis opisuje všeobecne metódu prípravy obdobných produktov na báze N-oxylesterov, viedli jednotlivé chemicky významné zdokonalenia tohoto postupu k zlepšenému spôsobu výroby už zmienených N-oxylesterov, s vyššími výťažkami a vynikajúcou čistotou, pri nižšej teplote a s oveľa priaznivejšími systémami rozpúšťadiel.

Podstata vynálezu

Predložený vynález sa týka zdokonaleného spôsobu výroby N-oxylzlúčenín všeobecného vzorca I



(I),

v ktorom

n znamená 1, 2, 3 alebo 4,

R^1 a R^2, nezávisle na sebe, znamenajú metylovú alebo etylovú skupinu, alebo R^1 a R^2 spolu tvoria pentametylénový reťazec,

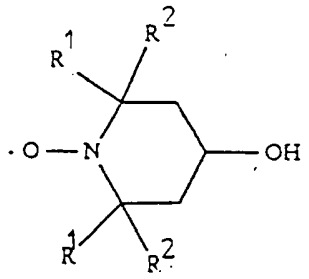
keď n znamená 1, E znamená alkylovú skupinu s 1 až 19 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 2 až 17 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, alebo fenylovú skupinu substituovanú 1 až 3 alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

keď n znamená 2, E znamená priamu väzbu, alkylénový reťazec s 2 až 12 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu,

keď n znamená 3, E znamená alkántriyl s 3 až 7 atómami uhlíka, 1,2,4-benzéntriyl alebo 1,3,5-benzéntriyl, a

keď n znamená 4, E znamená alkántetrayl so 4 až 8 atómami uhlíka alebo 1,2,4,5-benzéntetrayl

v podstate reakciou n ekvivalentov zlúčeniny všeobecného vzorca II



(II),

s jedným ekvivalentom zlúčeniny všeobecného vzorca

$$E-(COOT)_n \quad ,$$

v ktorom T znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a R^1, R^2, n a E majú význam uvedený vyššie, v prítomnosti transesterifikačného katalyzátora na bázetetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu; podstata zdokonalenia spôsobu podľa vynálezu spočíva v tom, že sa reakcia uskutočňuje pri teplote 90 až 130 °C, v prítomnosti rozpúšťadla na báze alifatického uhľovodíka alebo zmesi týchto rozpúšťadiel, ktoré majú teplotu varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C.

E ako fenylénová skupina môže byť o-fenylénová, m-fenylénová alebo p-fenylénová skupina.

S výhodou n znamená 1 alebo 2.

S výhodou R^1 a R^2 znamená zároveň metylovú skupinu.

Keď n znamená 1, E znamená s výhodou alkylovú skupinu s 1 až 17 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu; najmä znamená alkylovú skupinu s 1 až 17 atómami uhlíka.

Keď n znamená 2, E znamená s výhodou priamu väzbu, alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu; najmä znamená alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka.

Najvýhodnejšie n znamená 2.

S výhodou sa reakcia uskutočňuje pri teplotách v rozmedzí od 95 až do 110 °C.

Zlúčeninou všeobecného vzorca I, ktorá má prednosť, je hlavne bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát.

Rozpúšťadlo použiteľné pri spôsobe podľa vynálezu je rozpúšťadlo typu alifatického uhľovodíka, vybraného zo skupiny obsahujúcej heptán, izooktán, n-oktán, ligroín, motorový benzín a naftolit, s teplotou varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C.

S výhodou je týmto rozpúšťadlom izooktán alebo heptán.

Aromatické rozpúšťadlá, ktoré sú používané pri ruskom spôsobe, ako je xylén, reagujú s prítomným N-oxylovým radikálom za vzniku rôznych vedľajších produktov, ako sú N-O-metylbenzylétery, čím sa drasticky znižuje jednak výťažok a jednak čistota žiadaných N-oxylzlúčenín.

Rozpúšťadlá typu alifatických uhľovodíkov, používané pri spôsobe podľa vynálezu, vôbec s N-oxylovým radikálom pri výhodnom teplotnom rozmedzí nereagujú, čo dovoľuje, aby N-oxylprodukt bol izolovaný vo vysokom výťažku a čistote, bez nežiadúcich znečisťujúcich vedľajších produktov, ktoré sa vyskytujú pri ruskom spôsobe. Produkt sa často izoluje ľahšie, bez potreby oddestilovania rozpúšťadla a prekryštalovania.

V transesterifikačnom katalyzátore typu tetralakyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu, obsahuje alkylová alebo alkoxylová skupina s výhodou 1 až 8 atómov uhlíka.

S výhodou je transesterifikačným katalyzátorom tetralkyl-ortotitanát. Najvýhodnejšie je týmto katalyzátorom tetraizopropyl-ortotitanát.

Obzvlášť technicky zaujímavý je ten spôsob, pri ktorom vo

všeobecnom vzorci I n znamená 1 alebo 2,

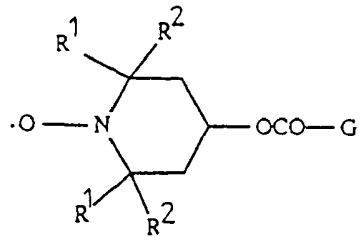
keď n znamená 1, E znamená alkylovú skupinu s 1 až 17 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu,

keď n znamená 2, E znamená priamu väzbu alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu,

pričom rozpúšťadlom je alifatický uhľovodík, vybraný zo skupiny obsahujúcej heptán, izooktán, n-oktán, ligroín, motorový benzín a naftolit, s teplotou varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C,

a keď v transesterifikačnom katalyzátore na báze tetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu obsahuje alkylová alebo alkoxylová skupina 1 až 8 atómov uhlíka.

Tento vynález sa týka taktiež spôsobu výroby zlúčenín všeobecného vzorca III



(III),

v ktorom

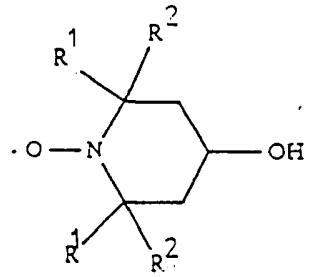
substituenty R^1 a R^2, nezávisle na sebe, znamenajú metylovú alebo etylovú skupinu, alebo R^1 a R^2 spolu dohromady tvoria pentametylénový reťazec,

G je -E-COOT,

E je priama väzba, alkylénový reťazec s 2 až 12 atómami uhlíka, skupina o-fenylénová, m-fenylénová alebo p-fenylénová, a

T znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka,

a to reakciou v podstate jedného mólekvivalentu zlúčeniny všeobecného vzorca II



(II),

s jedným mólekvivalentom zlúeniny všeobecného vzorca

$$E-(COOT)_2$$

v prítomnosti tetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitán-chloridu ako transesterifikačného katalyzátora, pri reakčnej teplote v rozmedzí od 90 °C až do 130 °C a v prítomnosti rozpúšťadla typu alifatického uhľovodíka alebo v zmesi takých rozpúšťadiel, pričom toto rozpúšťadlo má teplotu varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C.

S výhodou v zlúčeninách všeobecného vzorca III oba substituenty R^1 a R^2 znamenajú metylové skupiny a E znamená alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka.

Obzvlášť technicky zaujímavý je ten spôsob, keď v zlúčeninách všeobecného vzorca III oba substituenty R^1 a R^2 znamenajú metylové skupiny a E znamená priamu väzbu, alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu,

pričom sa ako rozpúšťadlo používa rozpúšťadlo typu alifatického uhľovodíka, vybraného zo skupiny obsahujúcej heptán, izooktán, n-oktán, ligroín, motorový benzín a naftolit, s teplotou varu v rozmedzí od 90 °C až do 130 °C, a keď

v transesterifikačnom katalyzátore typu tetraalkyl-ortoti-

tanátu alebo trialkoxytitánchloridu obsahuje alkylová alebo alkoxylová skupina 1 až 8 atómov uhlíka.

Iné výhodné podmienky pri spôsobe podľa vynálezu na výrobu zlúčenín všeobecného vzorca III, t.j. teploty, rozpúšťadlá a katalyzátory, sú opísané vyššie pri spôsobe výroby zlúčenín všeobecného vzorca I.

Zlúčeniny všeobecného vzorca III sú dokonale účinné inhibítory pri prevencii predčasnej polymerácie etylenicky nenasýtených monomérov.

Je možné tiež predpokladať, že produkty získané spôsobom podľa vynálezu, pri ktorých nenastala úplná transesterifikácia, t.j., keď sú ešte prítomné niektoré alkylesterové skupiny z počiatočných produktov všeobecného vzorca $E-(COOT)_n$, predstavujú zmesi, ktoré sú taktiež účinnými inhibítormi pri prevencii predčasnej polymerácie etylenicky nenasýtených monomérov.

Medziprodukty, ktoré slúžia ako východiskový materiál, ako je zlúčenina všeobecného vzorca II, rôzne východiskové nižšie alkylestery a titánové katalyzátory, sú komerčne dostupné.

Nasledujúce príklady uskutočnenia sú iba na ilustratívne účely a ich zmyslom nie je akokoľvek obmedzovať rozsah tohoto vynálezu.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát

Do 300 ml trojhrdlovej banky, vybavenej miešadlom, prívodom dusíka, teplomerom, chladičom a Dean-Starkovým odlučova-

čom, sa umiestni 34,45 g (0,2 mol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-olu, 23,0 g (0,1 mol) dimetylsebakátu a 110 ml heptánu. Reakčná zmes sa zohrieva do varu pod spätným chladičom, aby sa odvodnil obsah banky a z Dean-Starkovho odlučovača sa odstráni 15 ml mierne skaleného destilátu. Zmes sa ochladí asi na 75 °C a do banky sa pridá 0,5 g tetraizopropyl-ortotitanátu a 15 ml heptánu. Zmes sa zohrieva do varu a v zohrievaní na teplotu varu 100 až 105 °C sa pokračuje počas 24 h, pričom sa v Dean-Starkovom odlučovači zachytáva metanol. Pridá sa 5 ml vody a v zohrievaní sa pokračuje tak dlho, pokiaľ sa neodstráni všetka voda alebo aspoň väčšina vody. Reakčná zmes sa nechá pomaly vychladnúť, sfiltruje sa a premyje heptánom. Státím sa vylúčia oranžové kryštály, ktoré sa izolujú filtráciou a premyjú heptánom. Oranžový kryštalický produkt sa topí pri teplote 99 až 101 °C.

Skúška kvapalinovou chromatografiou preukazuje, že čistota produktu je 97 %. Získaný výťažok je 46,8 g (89,6 % teórie), celkový výťažok po testovaní zvyšku je 92,3 % teórie.

Analýza:

pre $C_{28}H_{50}N_2O_6$: vypočítané C 65,8; H 9,9; N 5,5;
nájdené C 66,1; H 10,3; N 5,4.

Príklad 2

Bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl/adipát

Všeobecným postupom analogicky podľa príkladu 1 sa zmes 20,8 g (0,119 mol) 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-olu, 10,3 g (0,06 mol) dimetyladipátu a 70 ml heptánu varí pod spätným chladičom a z Dean-Starkovho odlučovača sa odstráni 15 ml mierne zakaleného destilátu. Zmes sa ochladí asi na 75 °C a do banky sa pridá 0,3 g tetraizopropyl-ortotitanátu v 15 ml heptánu. Reakčná zmes sa zohrieva na teplotu varu pod spätným chladičom a táto teplota sa udržuje v rozmedzí od 100 až do 105 °C počas 7 h. Potom sa zohrievanie ukončí a reakčná

zmes sa ochladí na teplotu miestnosti. Ďalšie 0,3 g tetraizopropyl-ortotitanátu v 15 ml heptánu sa pridajú do banky. Zmes sa zohreje k varu a v zohrievaní na teplotu varu pod spätným chladičom v rozmedzí od 100 až do 105 °C sa opäť pokračuje počas 6 h. Potom sa k reakčnej zmesi pridajú 2 ml vody a 50 ml toluénu a v zohrievaní sa pokračuje až do odstránenia všetkej vody. Reakčná zmes sa potom sfiltruje a premyje toluénom. Filtrát sa odparí vo vákuu a odparok sa prekryštáluje z heptánu. Státím vylúčené oranžové kryštály sa odfiltrujú a premyjú heptánom. Kryštály sa topia pri teplote 121 až 122 °C.

Skúška kvapalinovou chromatografiou preukazuje, že čistota kryštálov je 97,7 %. Získaný výťažok je 23,6 g (85,1 % teórie) a celkový výťažok po testovaní filtrátu je 91,2 % teórie.

Analýza:

pre $C_{24}H_{42}N_2O_6$: vypočítané C 63,4; H 9,3; N 6,2;
nájdené C 63,6; H 9,6; N 6,1.

Príklad 3

Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát

Analogickým postupom ako v príkade 2 sa spracuje zmes 36,2 g (0,21 mol, prebytok 5 mol%) 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-olu, 23,0 g (0,1 mol) dimetylsebakátu a 110 ml izooktánu, za vzniku oranžových kryštálov, ktoré sa topia pri teplote 101 až 103 °C.

Analýza kvapalinovou chromatografiou preukazuje, že čistota kryštálov je 94,1 %. Získaný výťažok je 48,9 g (90,0 % teórie) a celkový výťažok po testovaní filtrátu je 93,0 % teórie.

Príklady 4 až 14

Ďalšie šarže sa zrealizovali všeobecným postupom podľa príkladov 1, 2 alebo 3 a boli pripravené mono- a bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)estermi. Výsledky sú zrejmé z nasledujúcej tabuľky.

Príklad x	Ester	Rozpúšťadlo	Čas v h	Teplota °C	Celkový výťažok v %
4	sebakát	heptán	11	100 - 102	91,7
5	sebakát	hexán	14	70 - 71	nízky výťažok pre nízku teplotu
6	sebakát	izooktán	13,5	100 - 102	90,0
7	sukcinát	izooktán	11	100 - 106	91,1
8	stearát	heptán	24	102 - 104	86,8
9	kaprylát	heptán	24	101 - 103	>95
10	kapronát	heptán	24	101 - 103	>95
11	benzoát	heptán	24	101 - 103	>95
12	oxalát	heptán	24	98 - 101	91,2
13	izoftalát	heptán	24	98 - 104	93,5
14	tereftalát	heptán	24	100 - 102	94,0

x

Katalyzátorom v každom príklade je tetraizopropyl-ortotitanát s výnimkou príkladu 8, kde katalyzátorom je tetrabutyl-ortotitanát.

Príklady 6, 7 a 9 až 12 sa uskutočňujú metódou podľa príkladu 1.

Príklady 4 a 5 a 8 sa uskutočňujú metódou podľa príkladu 2.

Príklady 13 a 14 sa uskutočňujú metódou podľa príkladu 3.

Príklady 16 až 23

Bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát

Keď sa postupy podľa príkladov 1, 2 alebo 3 opakujú s inými katalyzátormi typu tetraalkyl-ortotitanátov, získa sa titulná zlúčenina vo vysokom výťažku, ako je zrejmé z nasledujúcej tabuľky.

Príklad	Katalyzátor $Ti(OR)_4$ R	Rozpúšťadlo	Čas v h	Celkový výťažok x v %
16	etyl	heptán	24	93,5
17	propyl	heptán	24	87,2
18	butyl	heptán	13	80,7
19	etyl	heptán	24	87,5
20	izopropyl	izooktán	13	93,0
21	izopropyl	heptán	24	92,3
22	2-etylhexyl	heptán	24	89,2
23	xx	heptán	24	89,1

x

Celkový výťažok pokusu je stanovený po teste filtrátu kvapalinovou chromatografiou.

xx

Katalyzátorom je triizopropopoxytitánchlorid.

Príklad 24

1-Oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylsebakát

Keď sa postupuje spôsobom podľa príkladu 1, reagujú ekvimolárne množstvá 1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-olu a dietylsebakátu v prostredí heptánu a v prítomnosti tetraizopropyl-ortotitanátu za vzniku titulnej zlúčeniny.

Príklad 25

1-Oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylsebakát
Bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl/sebakát

Keď sa postupuje spôsobom podľa príkladu 1, zastaví sa transesterifikačná reakcia skôr, ako je úplne dokončená. Reakčná zmes obsahuje zmes látok, čiastočne i vrátane oboch titulných zlúčenín. Túto zmes je možné rozdeliť na individuálne zlúčeniny. 1-Oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylsebakátová komponenta sa izoluje a identifikuje, ako je zrejmé nižšie, elementárnou analýzou.

Analýza:

pre $C_{20}H_{36}NO_5$:	vypočítané	C 64,8;	H 9,8;	N 3,8;
	nájdené	C 65,1;	H 10,2;	N 3,8.

Príklady 26 až 32

Všeobecnou metódou podľa príkladu 24 je možné pripraviť nasledujúce estery všeobecného vzorca III.

Príklad	Ester
26	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etyloxylát
27	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylsukcinát
28	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylglutarát
29*	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metyladipát
30	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylsuberát
31	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylftalát
32	1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylizoftalát

*Analýza:

pre $C_{16}H_{28}NO_5$:	vypočítané	C 61,1;	H 9,0;	N 4,5;
	nájdené	C 61,1;	H 9,2;	N 4,5.

Príklad 33

1-Oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylsebakát

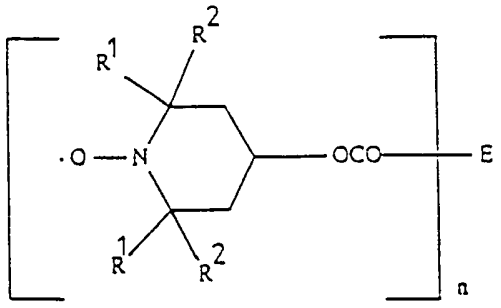
Keď sa postupuje spôsobom podľa príkladu 24 a tetraalkyl--ortotitanát ako transesterifikačný katalyzátor sa nahradí ekvivalentným množstvom triizopropoxytitánchloridu, pripraví sa titulná zlúčenina vo vysokom výťažku.

Priemyselná využiteľnosť

Zlúčeniny všeobecného vzorca I, t.j. 1-oxyl-2,2,6,6--tetrametylpiperidín-4-yl-estery mono- alebo dikarboxylových kyselín, pripravované výhodným postupom podľa tohoto vynálezu, sú účinnými inhibítormi pôsobenia svetla a chránia tiež etylénicky nenasýtené monoméry pred predčasnou polymeráciou. Spôsobom podľa vynálezu je možné žiadané deriváty získať vo vysokých výťažkoch a vo vynikajúcej čistote.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob výroby N-oxylzlúčenín všeobecného vzorca I



(I),

v ktorom

n znamená 1, 2, 3 alebo 4,

R^1 a R^2, nezávisle na sebe, znamenajú metylovú alebo etylovú skupinu, alebo R^1 a R^2 spolu dohromady tvoria pentametylénový reťazec,

keď **n** znamená 1, **E** znamená alkylovú skupinu s 1 až 19 atómami uhlíka, alkenylovú skupinu s 2 až 17 atómami uhlíka, fenylovú skupinu, alebo fenylovú skupinu substituovanú 1 až 3 alkylovými skupinami s 1 až 4 atómami uhlíka,

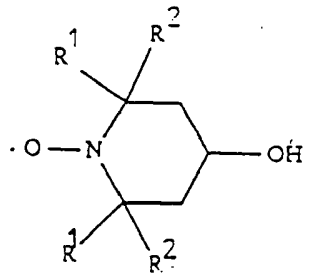
keď **n** znamená 2, **E** znamená priamu väzbu, alkylénový reťazec s 2 až 12 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu,

keď **n** znamená 3, **E** znamená alkántriyl s 3 až 7 atómami uhlíka, 1,2,4-benzéntriyl alebo 1,3,5-benzéntriyl, a

keď **n** znamená 4, **E** znamená alkántetrayl so 4 až 8 atómami uhlíka alebo 1,2,4,5-benzéntetrayl,

v podstate reakciou **n** ekvivalentov zlúčeniny všeobecného

vzorca II



(II),

s jedným ekvivalentom zlúčeniny všeobecného vzorca

$$E-(COOT)_n \quad ,$$

v ktorom T znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, a R^1, R^2, n a E majú význam uvedený vyššie, v prítomnosti transesterifikačného katalyzátora na báze tetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia uskutočňuje pri teplote 90 až 130 °C v prítomnosti rozpúšťadla na báze alifatického uhľovodíka alebo zmesi týchto rozpúšťadiel, ktoré majú teplotu varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vo všeobecnom vzorci I n znamená 1 alebo 2.

3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vo všeobecnom vzorci I R^1 a R^2 znamenajú zároveň metylovú skupinu.

4. Spôsob podľa nároku 3, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že vo všeobecnom vzorci I n znamená 1 alebo 2,

keď n znamená 1, E znamená alkylovú skupinu s 1 až 17 atómami uhlíka alebo fenylovú skupinu,

keď n znamená 2, E znamená priamu väzbu, alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu,

pričom rozpúšťadlom je alifatický uhľovodík, vybraný zo skupiny obsahujúcej heptán, izooktán, n-oktán, ligroín, motorový benzín a naftolit, s teplotou varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C,

a v transesterifikačnom katalyzátore na báze tetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu alkylová alebo alkoxylová skupina obsahuje 1 až 8 atómov uhlíka.

5. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa reakcia uskutočňuje pri teplote v rozmedzí od 95 až do 110 °C.

6. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako rozpúšťadlo používa izooktán alebo heptán.

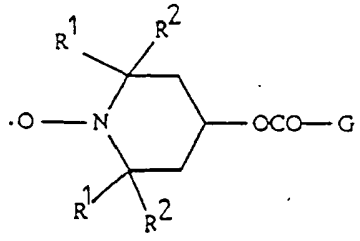
7. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako katalyzátor používa tetraalkyl-ortotitanát.

8. Spôsob podľa nároku 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa ako katalyzátor používa tetraizopropyl-ortotitanát.

9. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pripravovanou zlúčeninou všeobecného vzorca I je

bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sebakát,
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)adipát,
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)sukcinát,
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)oxalát,
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)izoftalát,
bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl)tereftalát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-benzoát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-stearát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-kapronát alebo
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-kaprylát.

10. Spôsob výroby zlúčenín všeobecného vzorca III



(III),

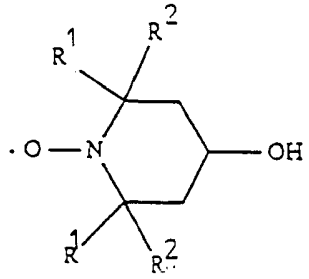
v ktorom

substituenty R^1 a R^2, nezávisle na sebe, znamenajú metylovú alebo etylovú skupinu, alebo R^1 a R^2 spolu dohromady tvoria pentametylénový reťazec,

G je -E-COOT,

E je priama väzba, alkylénový reťazec s 2 až 12 atómami uhlíka alebo skupina o-fenylénová, m-fenylénová alebo p-fenylénová, a

T znamená alkylovú skupinu s 1 až 4 atómami uhlíka, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa nechá reagovať v podstate jeden molekvivalent zlúčeniny všeobecného vzorca II



(II),

s jedným molekvivalentom zlúčeniny všeobecného vzorca

$$E-(COOT)_2,$$

v prítomnosti tetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu ako transesterifikačného katalyzátora, pri reakčnej teplote v rozmedzí od 90 až do 130 °C v prítomnosti rozpúšťadla typu alifatického uhľovodíka alebo v zmesi takých rozpúšťa-

diel, pričom toto rozpúšťadlo má teplotu varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C.

11. Spôsob podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že v zlúčeninách všeobecného vzorca III oba substituenty R^1 a R^2 znamenajú metylové skupiny a E znamená priamu väzbu, alkylénový reťazec s 2 až 8 atómami uhlíka alebo fenylénovú skupinu,

pričom sa ako rozpúšťadlo používa rozpúšťadlo typu alifatického uhľovodíka, vybraného zo skupiny obsahujúcej heptán, izooktán, n-oktán, ligroín, motorový benzín a naftolit, s teplotou varu v rozmedzí od 90 až do 130 °C, a keď

v transesterifikačnom katalyzátore typu tetraalkyl-ortotitanátu alebo trialkoxytitánchloridu obsahuje alkylová alebo alkoxylová skupina 1 až 8 atómov uhlíka.

12. Spôsob podľa nároku 10, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že pripravovanou zlúčeninou všeobecného vzorca III je

1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etyloxalát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylsukcinát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylglutarát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metyladipát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylsuberát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylsebakát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylsebakát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-etylftalát alebo
1-oxyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidín-4-yl-metylizoftalát.