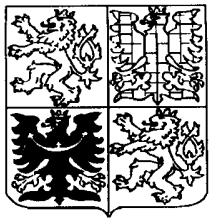
ČESKÁ REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 2208-95

(13) A3

6(51) C 07 D 211/94

(22) 29.08.95

(32) 31.08.94

(31) 94/298898

(33) US

(40) 13.03.96

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

(72) Luzzi John Joseph, Carmel, NY, US;

(54) Způsob výroby stericky bráněných N-oxylaminoesterů

(57) Když se při výrobě stericky bráněných N-oxylaminoesterů používá transesterifikační katalyzátor na bázi tetraalkyl-orthotitanátu a pracuje se při mírných teplotách / 90 až 130 oC / a v prostředí alifatického uhlovodíku jako rozpouštědla, získá se žádaná N-oxylsloučenina ve vysokém výtěžku a čistotě. Zmíněné N-oxylsloučeniny jsou použitelné jako stabilizátory proti působení světla a rovněž jako inhibitory předčasné polymerace ethylenicky nenasycených monomerů.

1208-95

PŘÍL.
ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ
DOŠLO 29. VII 95
č.j. PV 5368 4

Způsob výroby stericky bráněných N-oxylaminoesterů

Oblast techniky

Vynález se týká zdokonaleného způsobu výroby stericky bráněných aminů, zejména stericky bráněných aminoesterů. Tyto N-oxylderiváty slouží jako stabilizátory proti působení světla a rovněž jako účinné inhibitory k prevenci předčasné polymerace ethylenicky nenasycených monomerů.

Dosavadní stav techniky

Zmíněné N-oxylsloučeniny lze připravovat mnoha cestami. Jedna metoda je popsána v USA patentovém spise č. 4,665.185, kde stericky bráněný amin, který má skupinu N-H, se oxiduje peroxidem vodíku v přítomnosti vhodného karbonylu kovu, oxidu nebo alkoxidu jako katalyzátoru, například terc.-butylperoxidu v přítomnosti oxidu molybdenového jako katalyzátoru.

Oxidaci stericky bráněného aminu peroxidem vodíku v přítomnosti katalyzátoru na bázi wolframanu sodného popsali V. Kaliska se sp., Chem. Pap., 42 /2/, 243 až 248 /1988//Chem. Abst. 109, 92734n, 1988/. Reakci usnadňuje použití ultrazvuku, když stericky bráněný amin má v poloze 4 piperidinového jádra zbytek mastné kyseliny.

Způsob přípravy zmíněných N-oxylsloučenin byl rovněž popsán transesterifikací nižšího alkylesteru karboxylové kyseliny pomocí stericky bráněného 1-oxylaminoalkoholu, jak referuje I. Dragutan, Free Radical Res. Comm. 9 /3-6/, 379 /1990/ a V. D. Stolle se sp., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 11, 2578 /1981//Chem. Abst. 96, 84950c /1982//, a to s použitím methoxidu nebo ethylátu sodného jako katalyzátoru. Je poznamenáno, že tyto katalyzátory, včetně lithiumamidu, způsobují závažné rozkladné reakce a tvorbu oxidačně-redukčních vedlejších produktů v mnoha případech, což je příčinou nízkých výtěžků žádaných N-oxylesterů.

V USA patentovém spise č. 5,218.116 je uvedeno, že stericky

bráněné aminy lze oxidovat na příslušné N-oxylderiváty peroxidem vodíku v přítomnosti katalyzátoru na bázi titanu, což je titaniumsilikalit nebo syntetický zeolit. V EP 574.667 A1 je uvedeno, že k témuž účelu jsou použitelné katalyzátory na bázi dvojmocného kovu.

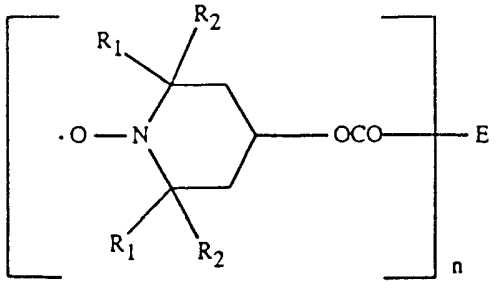
Ruský /sovětský/ patentový spis č. 1,168.556 popisuje přípravu 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylesterů karboxylových kyselin reakcí odpovídajících 4-hydroxysloučenin s nižšími alkylestery mono- nebo dikarboxylových kyselin při teplotě 125 až 140 °C v přítomnosti transesterfikačního katalyzátoru typu tetraalkyl-orthotitanátu v xylenu. Je uvedeno, že výtěžky kolísají od 51 až do 84 % teorie. Ve zmíněném patentovém spise je dále konstatováno, že reakce, když probíhá při teplotě nižší než 125 °C, poskytuje i výtěžky podstatně nižší.

Díky reaktivní povaze N-oxylskupiny a při použití podmínek popsaných v ruském patentovém spise, zejména xylenu a teploty 140 °C, vzniká žádaný N-oxylderivát skutečně v nízkých výtěžcích a je doprovázen velkým množstvím různých vedlejších produktů.

Ačkoliv ruský patentový spis popisuje obecně metodu přípravy obdobných produktů na bázi N-oxylesterů, vedla jednotlivá chemicky významná zdokonalení tohoto postupu ke zlepšenému způsobu výroby zmíněných N-oxylesterů, s vyššími výtěžky a vynikající čistotou, při nižší teplotě a s mnohem příznivějšími systémy rozpouštědel.

Podstata vynálezu

Předložený vynález se týká zdokonaleného způsobu výroby N-oxylsloučenin obecného vzorce I



/I/,

ve kterém

n je 1, 2, 3 nebo 4,

R_1 a R_2, nezávisle na sobě, značí methylovou nebo ethylovou skupinu, nebo R_1 a R_2 spolu dohromady tvoří pentamethylenový řetězec,

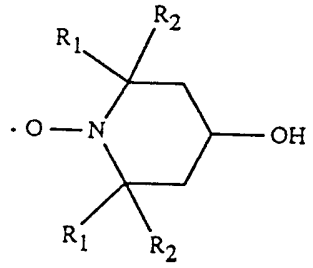
když n je 1, E značí alkylovou skupinu s 1 až 19 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 17 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu substituovanou 1 až 3 alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku,

když n jsou 2, E značí přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 12 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu,

když n jsou 3, E značí alkantriyl se 3 až 7 atomy uhlíku, 1,2,4-benzentriyl nebo 1,3,5-benzentriyl, a

když n jsou 4, E značí alkantetrayl se 4 až 8 atomy uhlíku nebo 1,2,4,5-benzentetrayl,

v podstatě reakcí n ekvivalentů sloučeniny obecného vzorce II



/II/,

s jedním ekvivalentem sloučeniny obecného vzorce

$$E\text{-}/COOT/_n \quad ,$$

ve kterém T značí alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a R_1, R_2, n a E mají význam uvedený výše, v přítomnosti transesterifikačního katalyzátoru na bázi tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu; podstata zdokonalení způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že se reakce provádí při teplotě 90 až 130 °C,

v přítomnosti rozpouštědla na bázi alifatického uhlovodíku nebo směsi těchto rozpouštědel, která mají teplotu varu v rozmezí od 90 až do 130 °C.

E jako fenylenová skupina může být o-fenylenová, m-fenylenová nebo p-fenylenová skupina.

S výhodou n je 1 nebo 2.

S výhodou R_1 a R_2 značí zároveň methylovou skupinu.

Když n je 1, E značí s výhodou alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu; zejména značí alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku.

Když n jsou 2, E značí s výhodou přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu; zejména značí alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku.

Nejvýhodněji n jsou 2.

S výhodou se reakce provádí při teplotách v rozmezí od 95 až do 110 °C.

Sloučenina obecného vzorce I, která má obzvláštní přednost, je bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sebakát.

Rozpouštědlo použitelné při způsobu podle vynálezu je rozpouštědlo typu alifatického uhlovodíku, vybraného ze skupiny obsahující heptan, isooktan, n-oktan, ligroin, motorový benzin a naftolit, s teplotou varu v rozmezí od 90 až do 130 °C.

S výhodou je tímto rozpouštědlem isooktan nebo heptan.

Aromatická rozpouštědla, která jsou používána při ruském způsobu, jako je xylen, reagují s přítomným N-oxylovým radikálem za vzniku různých vedlejších produktů, jako jsou N-O-methylbenzylethery, čímž se drasticky snižuje jednak výtěžek a jednak čistota žádaných N-oxylsloučenin.

Rozpouštědla typu alifatických uhlovodíků, používaná při způsobu podle vynálezu, vůbec s N-oxylovým radikálem při výhodném teplotním rozmezí nereagují, což dovoluje, aby N-oxylprodukt byl izolován ve vysokém výtěžku a čistotě, bez nežádoucích znečišťujících vedlejších produktů, které se vyskytují při ruském

způsobu. Produkt se často izoluje snadněji, bez potřeby oddestilování rozpouštědla a překrystalování.

V transesterifikačním katalyzátoru typu tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu, obsahuje alkylová nebo alkoxylová skupina s výhodou 1 až 8 atomů uhlíku.

S výhodou je transesterifikačním katalyzátorem tetraalkyl--orthotitanát. Nejvýhodněji je tímto katalyzátorem tetraisopropyl-orthotitanát.

Zvláště technicky zajímavý je ten způsob, při kterém v obecném vzorce I n je 1 nebo 2,

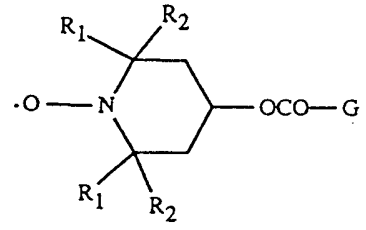
když n je 1, E značí alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu,

když n jsou 2, E značí přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu,

přičemž rozpouštědlem je alifatický uhlovodík, vybraný ze ze skupiny obsahující heptan, isooktan, n-oktan, ligroin, motorový benzin a naftolit, s teplotou varu v rozmezí od 90 až do 130 °C,

a když v transesterifikačním katalyzátoru na bázi tetraalkyl--orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu obsahuje alkylová nebo alkoxylová skupina 1 až 8 atomů uhlíku.

Tento vynález se rovněž týká způsobu výroby sloučenin obecného vzorce III



/III/,

ve kterém

substituenty R_1 a R_2, nezávisle na sobě, značí methylovou nebo ethylovou skupinu, nebo R_1 a R_2 spolu dohromady tvoří pentamethylenový řetězec,

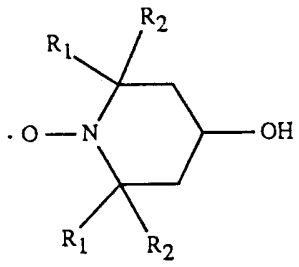
G je -E-COOT,

E je přímá vazba, alkylenový řetězec se 2 až 12 atomy uhlí-

ku, skupina o-fenylenová, m-fenylenová nebo p-fenylenová, a

T značí alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku,

a to reakcí v podstatě jednoho molekvivalentu sloučeniny obecného vzorce II



/II/,

s jedním molekvivalentem sloučeniny obecného vzorce

$$E-/COOT/_2$$

v přítomnosti tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu jako transesterifikačního katalyzátoru, při reakční teplotě v rozmezí od 90 °C až do 130 °C a v přítomnosti rozpouštědla typu alifatického uhlovodíku nebo ve směsi takových rozpouštědel, přičemž toto rozpouštědlo má teplotu varu v rozmezí od 90 až do 130 °C.

S výhodou ve sloučeninách obecného vzorce III oba substituenty R_1 a R_2 značí methylové skupiny a E značí alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku.

Obzvláště technicky zajímavý je ten způsob, když ve sloučeninách obecného vzorce III oba substituenty R_1 a R_2 značí methylové skupiny a E značí přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu,

přičemž se jako rozpouštědlo používá rozpouštědlo typu alifatického uhlovodíku, vybraného ze skupiny obsahující heptan, isooktan, n-oktan, ligroin, motorový benzin a naftolit, s teplotou varu v rozmezí od 90 °C až do 130 °C, a kdy

v transesterifikačním katalyzátoru typu tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu obsahuje alkylová nebo al-

koxylová skupina 1 až 8 atomů uhlíku.

Jiné výhodné podmínky při způsobu podle vynálezu pro výrobu sloučenin obecného vzorce III, tj. teploty, rozpouštědla a katalyzátory, jsou popsány výše při způsobu výroby sloučenin obecného vzorce I.

Sloučeniny obecného vzorce III jsou dokonale účinné inhibitory při prevenci předčasné polymerace ethylenicky nenasycených monomerů.

Lze rovněž předpokládat, že produkty získané způsobem podle vynálezu, u kterých nenastala úplná transesterifikace, tj. když některé alkylesterové skupiny z výchozích produktů obecného vzorce E-/COOT/$_n$ jsou ještě přítomny, představují směsi, které jsou rovněž účinnými inhibitory při prevenci předčasné polymerace ethylenicky nenasycených monomerů.

Meziprodukty, které slouží jako výchozí materiál, jako je sloučenina obecného vzorce II, různé výchozí nižší alkylestery a titanové katalyzátory, jsou vesměs komerčně dostupné.

Následující příklady provedení jsou míněny pouze pro ilustrtivní účely a není jejich smyslem jakkoliv omezovat rozsah tohoto vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sebakát

Do 300 ml tříhrdlí baňky, opatřené míchadlem, přívodem dusíku, teploměrem, chladičem a Dean-Starkovým odlučovačem, se umístí 34,45 g /0,2 mol/ 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu, 23,0 g /0,1 mol/ dimethylsebakátu a 110 ml heptanu. Reakční směs se zahřívá k varu pod zpětným chladičem, aby se odvodnil obsah baňky a z Dean-Starkova odlučovače se odstraní 15 ml mírně zkaleného destilátu. Směs se ochladí asi na 75 °C a do baňky se přidá 0,5 g tetraisopropyl-orthotitanátu a 15 ml heptanu. Směs se zahřívá k varu a v zahřívání na teplotu varu 100 až 105 °C se pokračuje po dobu 24 h, při čemž se v Dean-Starkově odlučovači za-

chycuje methanol. Přidá se 5 ml vody a v zahřívání se pokračuje tak dlouho, dokud se neodstraní všechna voda nebo alespoň většina vody. Reakční směs se nechá pomalu vychladnout, zfiltruje se a promyje heptanem. Stáním se vyloučí oranžové krystaly, které se izolují filtrací a promyjí heptanem. Oranžový krystalický produkt taje při teplotě 99 až 101 °C.

Zkouška kapalinovou chromatografií prokazuje, že čistota produktu je 97 %. Získaný výtěžek je 46,8 g /89,6 % teorie/, celkový výtěžek po testování zbytku je 92,3 % teorie.

Analýza:

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

Příklad 2

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

Obecným postupem analogicky podle příkladu 1 se směs 20,8 g /0,119 mol/ 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu, 10 3 g /0,06 mol/ dimethyladipátu a 70 ml heptanu vaří pod zpětným chladičem a z Dean-Starkova odlučovače se odstraní 15 ml mírně zakaleného destilátu. Směs se ochladí asi na 75 °C a do baňky se přidá 0,3 g tetraisopropyl-orthotitanátu v 15 ml heptanu. Reakční směs se zahřívá na teplotu varu pod zpětným chladičem a tato teplota se udržuje v rozemí od 100 až do 105 °C po dobu 7 h. Pak se zahřívání ukončí a reakční směs se ochladí na teplotu místnosti. Další 0,3 g tetraisopropyl-orthotitanátu v 15 ml heptanu se přidají do baňky. Směs se zahřeje k varu a v zahřívání na teplotu varu pod zpětným chladičem v rozmezí od 100 až do 105 °C se opět pokračuje po dobu 6 h. Potom se k reakční směsi přidají 2 ml vody a 50 ml toluenu a v zahřívání se pokračuje až do odstranění veškeré vody. Reakční směs se potom zfiltruje a promyje toluenem. Filtrát se odpaří ve vakuu a odparek se překrystaluje z heptanu. Stáním vyloučené oranžové krystaly se odfiltrují a promyjí heptanem. Krystaly tají při teplotě 121 až 122 °C.

Zkouška kapalinovou chromatografií prokazuje, že čistota krystalů je 97,7 %. Získaný výtěžek je 23,6 g /85,1 % teorie/ a

celkový výtěžek po testování filtrátu je 91,2 % teorie.

Analýza:

pro $C_{24}H_{42}N_2O_6$: vypočteno C 63,4; H 9,3; N 6,2;
nalezeno C 63,6; H 9,6; N 6,1.

Příklad 3

Bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sebakát

Analogickým postupem jako v příkladu 2 se zpracuje směs 36,2 g /0,21 mol, přebytek 5 mol%/ 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu, 23,0 g /0,1 mol/ dimethylsebakátu a 110 ml isooktanu, za vzniku oranžových krystalů, které tají při teplotě 101 až 103 °C.

Analýza kapalinovou chromatografií prokazuje, že čistota krystalů je 94,1 %. Získaný výtěžek je 48,9 g /90,0 % teorie/ a celkový výtěžek po testování filtrátu je 93,0 % teorie.

Příklady 4 až 14

Další šarže byly realizovány obecným postupem podle příkladů 1, 2 nebo 3 a byly připraveny mono- a bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/estery. Výsledky jsou patrné z následující tabulky.

Příklad x	Ester	Rozpouštědlo	Čas v h	Teplota °C	Celkový výtěžek v %
4	sebakát	heptan	11	100-102	91,7
5	sebakát	hexan	14	70-71	nízký výtěžek pro nízkou teplotu
6	sebakát	isooktan	13,5	100-102	90,0
7	sukcinát	isooktan	11	100-106	91,1
8	stearát	heptan	24	102-104	86,8

Příklad	Ester	Rozpouštědlo	Čas v h	Teplota °C	Celkový výtěžek v %
9	kaprylát	heptan	24	101-103	>95
10	kapronát	heptan	24	101-103	>95
11	benzoát	heptan	24	101-103	> 95
12	oxalát	heptan	24	98-101	91,2
13	isoftalát	heptan	24	98-104	93,5
14	tereftalát	heptan	24	100-102	94,0

[x] Katalyzátorem v každém příkladě je tetraisopropyl-orthotitanát s výjímkou příkladu 8, kde katalyzátorem je tetrabutyl-orthotitanát.

Příklady 6 a 7 a 9 až 12 se provádějí metodou podle příkladu 1.

Příklady 4 a 5 a 8 se provádějí metodou podle příkladu 2.

Příklady 13 a 14 se provádějí metodou podle příkladu 3.

Příklady 16 až 23

Bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sebakát

Když se postupy podle příkladů 1, 2 nebo 3 opakují s jinými katalyzátory typu tetraalkyl-orthotitanátů, získá se titulní sloučenina ve vysokém výtěžku, jak je patrno z následující tabulky.

Příklad	Katalyzátor $Ti/OR/_4$ R	Rozpouštědlo	Čas v h	Celkový výtěžek x v %
16	ethyl	heptan	24	93,5
17	propyl	heptan	24	87,2
18	butyl	heptan	13	80,7
19	ethyl	heptan	24	87,5
20	isopropyl	isooktan	13	93,0
21	isopropyl	heptan	24	92,3
22	2-ethylhexyl	heptan	24	89,2
23	xx	heptan	24	89,1

[x]Celkový výtěžek pokusu je stanoven po testu filtrátu kapalinovou chromatografií.

[xx]Katalyzátorem je triisopropoxytitanchlorid.

Příklad 24

1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylsebakát

Když se postupuje způsobem podle příkladu 1, reagují ekvimolární množství 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-olu a diethylsebakátu v prostředí heptanu a v přítomnosti tetraisopropyl-orthotitanátu za vzniku titulní sloučeniny.

Příklad 25

1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin—4-yl-methylsebakát
Bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sebakát

Když se postupuje způsobem podle příkladu 1, zastaví se transesterifikační reakce dříve, než je úplně dokončena. Reakční směs obsahuje směs látek, částečně i včetně obou titulních slou-

čenin. Tuto směs lze rozdělit v individuální sloučeniny. 1-Oxyl--2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methylsebakátová komponenta se izoluje a identifikuje, jak je patrno níže, elementární analýzou.

Analýza:

pro $C_{20}H_{36}NO_5$: vypočteno C 64,8; H 9,8; N 3,8;
nalezeno C 65,1; H 10,2 N 3,8.

Příklady 26 až 32

Obecnou metodou podle příkladu 24 lze připravit následující estery obecného vzorce III.

Příklad	Ester
26	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethyloxalát
27	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylsukcinát
28	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylglutarát
29[x]	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methyladipát
30	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methylsuberát
31	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylftalát
32	1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methylisoftalát

[x]Analýza:

pro $C_{16}H_{28}NO_5$: vypočteno C 61,1; H 9,0; N 4,5;
nalezeno C 61,1; H 9,2; N 4,5.

Příklad 33

1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylsebakát

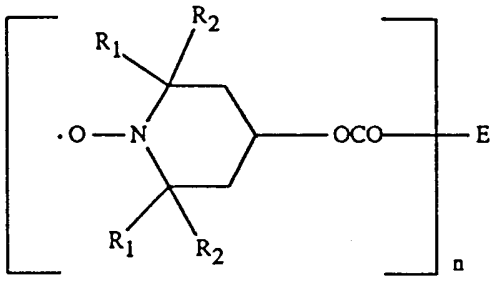
Když se postupuje způsobem podle příkladu 24 a tetraalkyl--orthotitanát jako transesterifikační katalyzátor se nahradí ekvivalentním množstvím triisopropoxytitanchloridu, připraví se titulní sloučenina ve vysokém výtěžku.

Průmyslová využitelnost

Sloučeniny obecného vzorce I, tj. 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-estery mono- nebo dikarboxylových kyselin, připravované výhodným postupem podle tohoto vynálezu, jsou účinnými inhibitory působení světla a chrání též ethylenicky nenasycené monomery před předčasnou polymerací. Způsobem podle vynálezu lze žádané deriváty získat ve vysokých výtěžcích a ve vynikající čistotě.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby N-oxylsloučenin obecného vzorce I



/I/,

ve kterém

n je 1, 2, 3 nebo 4,

R_1 a R_2, nezávisle na sobě, značí methylovou nebo ethylovou skupinu, nebo R_1 a R_2 spolu dohromady tvoří pentamethylenový řetězec,

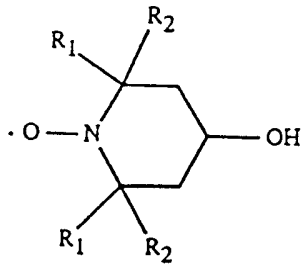
když n je 1, E značí alkylovou skupinu s 1 až 19 atomy uhlíku, alkenylovou skupinu se 2 až 17 atomy uhlíku, fenylovou skupinu, nebo fenylovou skupinu substituovanou 1 až 3 alkylovými skupinami s 1 až 4 atomy uhlíku,

když n jsou 2, E značí přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 12 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu,

když n jsou 3, E značí alkantriyl se 3 až 7 atomy uhlíku, 1,2,4-benzentriyl nebo 1,3,5-benzentriyl, a

když n jsou 4, E značí alkantetrayl se 4 až 8 atomy uhlíku nebo 1,2,4,5-benzentetrayl,

v podstatě reakcí n ekvivalentů sloučeniny obecného vzorce II



/II/,

s jedním ekvivalentem sloučeniny obecného vzorce

$$E-/COOT/_n ,$$

ve kterém T značí alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, a R_1, R_2, n a E mají význam uvedený výše, v přítomnosti transesterifikačního katalyzátoru na bázi tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí při teplotě 90 až 130 °C v přítomnosti rozpouštědla na bázi alifatického uhlovodíku nebo směsi těchto rozpouštědel, která mají teplotu varu v rozmezí od 90 až do 130 °C.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v obecném vzorci I n je 1 nebo 2.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v obecném vzorci I R_1 a R_2 značí zároveň methylovou skupinu.

4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že v obecném vzorci I n je 1 nebo 2,

když n je 1, E značí alkylovou skupinu s 1 až 17 atomy uhlíku nebo fenylovou skupinu,

když n jsou 2, E značí přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu,

přičemž rozpouštědlem je alifatický uhlovodík, vybraný ze skupiny obsahující heptan, isooktan, n-oktan, ligroin, motorový benzin a naftolit, s teplotou varu v rozmezí od 90 až do 130 °C,

a v transesterifikačním katalyzátoru na bázi tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu alkylová nebo alkoxylová skupina obsahuje 1 až 8 atomů uhlíku.

5. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce provádí při teplotě v rozmezí od 95 až

do 110 °C.

6. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako rozpouštědlo používá isooktan nebo heptan.

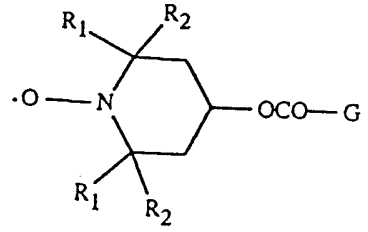
7. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátor používá tetraalkyl-orthotitanát.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátor používá tetraisopropyl-orthotitanát.

9. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že připravovanou sloučeninou obecného vzorce I je

bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sebakát,
bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/adipát,
bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/sukcinát,
bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/oxalát,
bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/isoftalát,
bis/1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl/tereftalát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-benzoát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-stearát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-kapronát nebo
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-kaprylát.

10. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce III



/III/,

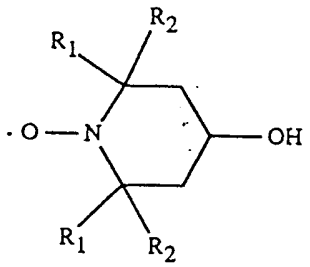
ve kterém

substituenty R_1 a R_2, nezávisle na sobě, značí methylovou nebo ethylovou skupinu, nebo R_1 a R_2 spolu dohromady tvoří pentamethylenový řetězec,

G je -E-COOT,

E je přímá vazba, alkylenový řetězec se 2 až 12 atomy uhlíku nebo skupina o-fenylenová, m-fenylenová nebo p-fenylenová, a

T značí alkylovou skupinu s 1 až 4 atomy uhlíku, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se nechá reagovat v podstatě jeden molekvivalent sloučeniny obecného vzorce II



/II/,

s jedním molekvivalentem sloučeniny obecného vzorce

$$E\text{-}/COOT/_2$$

v přítomnosti tetraalkyl-orthotitanátu nebo trialkoxytitanchloridu jako transesterifikačního katalyzátoru, při reakční teplotě v rozmezí od 90 až do 130 °C v přítomnosti rozpouštědla typu alifatického uhlovodíku nebo ve směsi takových rozpouštědel, přičemž toto rozpouštědlo má teplotu varu v rozmezí od 90 až do 130 °C.

11. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že ve sloučeninách obecného vzorce III oba substituenty R_1 a R_2 značí methylové skupiny a E značí přímou vazbu, alkylenový řetězec se 2 až 8 atomy uhlíku nebo fenylenovou skupinu,

přičemž se jako rozpouštědlo používá rozpouštědlo typu alifatického uhlovodíku, vybraného ze skupiny obsahující heptan, isooktan, n-oktan, ligroin, motorový benzin a naftolit, s teplotou varu v rozmezí od 90 až do 130 °C, a kdy

v transesterifikačním katalyzátoru typu tetraalkyl-ortho-

titanátu nebo trialkoxytitanchloridu obsahuje alkylová nebo alkoxylová skupina 1 až 8 atomů uhlíku.

12. Způsob podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že připravovanou sloučeninou obecného vzorce III je

1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethyloxalát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylsukcinát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylglutarát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methyladipát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methylsuberát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylsebakát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methylsebakát,
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-ethylftalát nebo
1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methylisoftalát.