

(11) Número de Publicação: **PT 1125908 E**

(51) Classificação Internacional:
C07C 43/315 (2007.10) **C08G 8/00** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2001.02.06**

(30) Prioridade(s): **2000.02.07 FR 0001483**

(43) Data de publicação do pedido: **2001.08.22**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.06.04**
130/2008

(73) Titular(es):

CLARIANT SPECIALTY FINE CHEMICALS
(FRANCE)

70 AVENUE DU GÉNÉRAL DE GAULLE 92800
PUTEAUX

FR

(72) Inventor(es):

DIDIER WILHELM
FLORENCE ESMARD

FR

FR

(74) Mandatário:

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA

PT

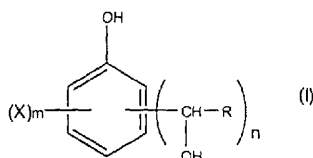
(54) Epígrafe: **NOVOS COMPOSTOS FENÓLICOS DERIVADOS DE DIALCOXIETANAIIS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA APLICAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

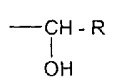
"NOVOS COMPOSTOS FENÓLICOS DERIVADOS DE DIALCOXIETANAIIS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA APLICAÇÃO"

Novos compostos fenólicos de fórmula (I):



R = grupo C₃-C₁₇ dialcoximetilo, grupo 1,3-dioxolano-2-ilo opcionalmente substituído nos picos 4 e/ou 5 com um ou mais C₁-C₈ alquilos ou grupo 1,3-dioxano-2-ilo opcionalmente substituído nos picos 4 e/ou 5 e/ou 6 com um ou mais C₁-C₈ alquilos.

n = 1, 2 ou 3, o grupo ou grupos



estão na posição o e/ou p do OH do ciclo

m = desde 0 até 4-n, X = grupo funcional, como OH ou Hal ou grupo C₁-C₈ alquilo ou alcoxi ou grupo C₅-C₁₂ arilo e opcionalmente 1 ou 2 heteroátomos, como N ou O, ou carboxi ou grupo -CO-Y, em que Y = grupo C₁-C₈ alquilo ou alcoxi ou amido ou amino ou tiol, com a condição de pelo menos uma das posições orto ou para do ciclo fenólico estar substituída com um hidrogénio, e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas.

DESCRIÇÃO

"NOVOS COMPOSTOS FENÓLICOS DERIVADOS DE DIALCOXIETANAIIS, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA APLICAÇÃO"

A presente invenção refere-se a novos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais, seu processo de preparação e sua aplicação.

O benefício dos novos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais é duplo. Em primeiro lugar, podem obter-se novos compostos fenólicos com uma função aldeído protegida, que podem ser utilizados como intermediários de síntese. Em seguida, podem preparar-se agentes de reticulação do tipo fenólico com a vantagem de não libertarem formaldeído durante a sua síntese ou sua utilização. Para se ter uma ideia do benefício desses agentes de reticulação pode referir-se o artigo geral sobre resinas fenólicas, apresentado em "The Kirk-Othmer encyclopaedia", volume 18, 4ª edição, Wiley Interscience, 1996, páginas 603-644.

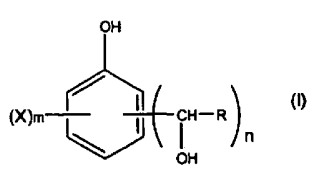
A patente WO 97/11119 revela derivados N-1,2,2-tri-hidrocarbiloxiétilo de certos compostos amino, que compreendem o produto reaccional de:

- (i) um composto amino com pelo menos dois grupos =NH, seleccionado do grupo que consiste em amino-1,3,5-triazinas, glicolurilos e respectivos oligómeros,
- (ii) um 2,2-di-hidrocarbiloxiétilanal e
- (iii) um hidrocarbilo.

Estes derivados são particularmente adequados para utilização como agentes de reticulação para a grande

variedade de materiais funcionais aptos a serem utilizados em sistemas reticulados tradicionais de amina-formaldeído, e cujos derivados não libertam formaldeído na forma de um produto secundário volátil durante a cura.

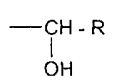
Assim, um assunto da presente invenção consiste em novos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula (I):



em que:

R é um grupo dialcoximetilo com 3 até 17 átomos de carbono, um grupo 1,3-dioxolano-2-ilo opcionalmente substituído nos picos 4 e/ou 5 com um ou mais grupos alquilo compreendendo 1 até 8 átomos de carbono ou um grupo 1,3-dioxano-2-ilo opcionalmente substituído nos picos 4 e/ou 5 e/ou 6 com um ou mais grupos alquilo compreendendo 1 até 8 átomos de carbono;

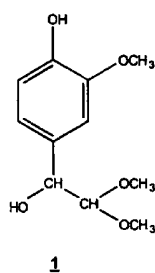
n tem o valor 1, 2 ou 3 e o grupo ou grupos:



estão na posição orto e/ou para do grupo OH do ciclo;

m representa desde 0 até 4-n e X representa hidroxilo, cloro, flúor, bromo, iodo ou um grupo alquilo ou alcoxi compreendendo 1 até 8 átomos de carbono ou um grupo arilo compreendendo 5 até 12 átomos de carbono e opcionalmente 1 ou 2 heteroátomos seleccionados de

entre azoto ou oxigénio ou carboxi ou grupo $-CO-Y$ em que Y representa um radical alquilo ou alcoxi que contém 1 até 8 carbonos ou radical amido ou amino ou tiol, com a excepção do composto 1 descrito por J. Gardent e J. Likforman, *Recent Results Cancer Res.* 1966, 22, 23-26:

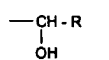


e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas.

Mais particularmente, um assunto da presente invenção consiste em novos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula (I) em que:

R é um grupo dialcoximetilo compreendendo 3 até 10, em particular 3 até 7 átomos de carbono, preferivelmente um grupo dimetoximetilo ou dietoxietilo;

n tem o valor 2 ou preferivelmente 1, em que o grupo:



está na posição orto ou na posição para do grupo OH do ciclo;

m representa 0 ou 1, e

X representa um grupo hidroxilo ou halogéneo, como cloro, ou um grupo alquilo, como metilo, etilo ou tert-butilo, ou grupo alcoxi, como metoxi ou etoxi, ou

grupo carboxilo, como carboxilato de metilo ou carboxilato de etilo.

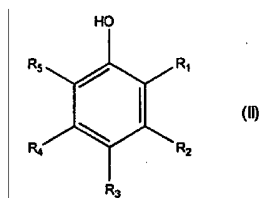
São preferidos compostos fenólicos em que:

- R é um grupo dialcoximetilo com 3 até 7 átomos de carbono,
n é 1 ou 2,
m é 0 ou 1, e
X é hidroxilo, cloro, metilo, etilo, t-butilo, metoxi, etoxi, carboxilato de metilo ou carboxilato de etilo.

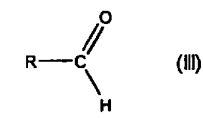
De um modo ainda mais particular, um assunto da presente invenção consiste em novos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula geral (I) e, mais particularmente, os compostos seguintes:

- 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol
- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol
- 4-cloro-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol
- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-4-metilfenol
- 4-tert-butil-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol
- 3-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-4-hidroxibenzoato de metilo.

Um assunto da invenção também consiste num processo de preparação de compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas, caracterizado pelo facto de um fenol de fórmula (II):



em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 podem ser hidrogénio ou ter o significado de X como definido na fórmula (I), com a condição de pelo menos uma das posições orto ou para do ciclo fenólico estar substituída com hidrogénio, reagir com um aldeído de fórmula (III):



em que R tem o significado como definido na fórmula (I).

Em condições preferenciais de implementação da invenção, os compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais são preparados do modo seguinte: introduzem-se num balão 0,1 até 10 moles de aldeído de fórmula (III) e 0,1 até 2 moles de base por 1 mole de fenol de fórmula (II). O sistema reage a uma dada temperatura durante um dado período de tempo. Obtém-se uma mistura reaccional em bruto de onde se isola o produto ou produtos esperados, se desejado.

Noutras condições preferenciais da invenção, 0,1 até 5 moles de aldeído de fórmula III por 1 mole de fenol de fórmula II na presença de 0,1 até 1 mole de base.

Ainda noutras condições preferenciais da invenção, a base necessária para a catálise da reacção pode ser uma amina terciária, como tributilamina ou trietilamina, ou um hidróxido de metal alcalino, como hidróxido de sódio ou

hidróxido de potássio, ou um carbonato de metal alcalino, como carbonato de sódio ou carbonato de potássio.

Ainda noutras condições preferenciais da invenção, o aldeído de fórmula III pode ser dimetoxiacetaldeído, dietoxiacetaldeído, dibutoxiacetaldeído, 2-formil-1,3-dioxolano ou 5,5-dimetil-2-formil-1,3-dioxano.

Os compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas, assunto da invenção, podem ser vantajosamente utilizados como intermediários de síntese em farmácia ou em fitofarmácia. Também podem servir para preparar resinas fenólicas sem formaldeído, preparar agentes de reticulação sem formaldeído de vários substratos, como substratos celulósicos, substratos não tecidos, nylon, poliéster, vidro.

Por fim, um assunto da presente invenção consiste na utilização dos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula geral (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas como intermediários de síntese ou como intermediários para preparar resinas fenólicas sem formaldeído, ou como agentes de reticulação sem formaldeído com um substrato que pode ser um substrato celulósico, um substrato não tecido, de nylon, poliéster ou vidro.

Os exemplos seguintes permitirão compreender melhor a invenção.

A Figura 1 representa a variação do módulo elástico de flexão com a temperatura.

EXEMPLO 1

Num balão de 1 L introduzem-se:

475,3 g (5 moles) de fenol 99%

86,7 g (0,5 moles) de dimetoxietanal em solução aquosa a 60%

93,4 g (0,5 moles) de tributilamina.

Aquece-se a mistura reaccional para 50°C e monitoriza-se a progressão da reacção por HPLC. Após 24 horas de reacção arrefece-se a mistura para a temperatura ambiente.

Obtêm-se 655 g de uma solução em bruto, que contém o fenol em excesso, a tributilamina e uma mistura de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 2 e 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 3 com um rendimento, relativamente ao dimetoxietanal, de 71% para o composto para 2 e 27% para o composto orto 3, isto é, um rendimento total de 98%.

Pode efectuar-se uma purificação da mistura reaccional neutralizando a última com 990 g de uma solução de soda aquosa a 20% (5 moles de soda). Obtêm-se então 2 fases, que são separadas.

A fase orgânica superior (90 g) é composta por mais de 98% de tributilamina. A fase aquosa inferior (1547 g) é novamente acidificada, com 860 g de uma solução aquosa de HCl a 20%, para pH 5 - 6.

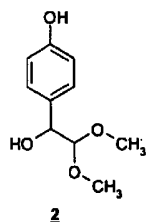
Em seguida, o meio sofre decantação. Esta fase aquosa acidificada é então extraída com 2 vezes 500 mL de éter de metil-tert-butilo (MTBE). As fases orgânicas obtidas são combinadas e concentradas sob vácuo, dando origem a 445 g

de uma mistura dos produtos 2 e 3 esperados e fenol. O fenol é eliminado por destilação sob vácuo forçado (5 mm Hg a 50°C). A mistura residual, que contém menos de 5% de fenol, é seguidamente recristalizada a partir de uma mistura de éter isopropílico/isopropanol.

O precipitado obtido é filtrado, lavado com éter isopropílico e seco, dando origem a 10,7 g (rendimento 10,2%) do composto para esperado 2.

Uma segunda ronda nas águas-mãe, nas mesmas condições, conduz a 15,6 g extra (rendimento 15,8%) do composto para 2.

As análises de ^1H NMR, ^{13}C RMN e espectrografia de massa estão de acordo com o composto para esperado 2.



Descrição do espectro de protões de 2

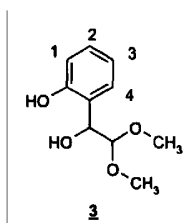
- 3,12 ppm (s; 3H; O-CH₃)
- 3,30 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 4,19 ppm (d; J=6,6 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4,33 ppm (dd; J=4,3 Hz & J=6,3 Hz; 1H; CH-OH)
- 5,15 ppm (d; J=4,7 Hz; 1H; CH-OH)
- 6,87 ppm (sistema AB; JAB=8,6 Hz; 4H; 4H ϕ)
- 9,31 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

Descrição do espectro de carbono 13 de 2

- 53,9 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
- 54,9 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
- 72,6 ppm; (1 CH; CH-OH)
- 107,4 ppm; (1 CH; CH₄₀CH₃)₂)
- 114,5 ppm; (2 CH; 2CH ϕ em orto do Cq-OH)
- 128,5 ppm; (2 CH; 2CH ϕ em meta do Cq-OH)
- 132,2 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -CH)
- 156,4 ppm; (Cq; Cq ϕ -OH)

O ponto de fusão deste composto para 2 é 90,4°C.

As águas-mãe remanescentes (198 g) consistem numa mistura enriquecida no composto orto 3. Esta mistura contém 29,2% do composto para 2 e 14,5% do composto orto 3. A análise desta mistura por 1 H NMR está em conformidade com a presença do composto orto 3.



Descrição do espectro de prótons de 3

- 3,17 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 3,30 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 4,39 ppm (d; J=5,9 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4,86 ppm (dd; J=5,5 Hz & J=5,5 Hz; 1H; CH-OH)
- 5,16 ppm (d; J=5,5 Hz; 1H; CH-OH)
- 6,76 ppm (multiplete; 2H; H1 e H3)
- 7,02 ppm (m; J=7,0 Hz & J=2,0 Hz; H2)
- 7,25 ppm (dd; J=2,0 Hz & J=8,2 Hz, H4)
- 9,26 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

Descrição do espectro de carbono 13 de 3

54,2 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 54,3 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 67,4 ppm; (1 CH; CH-OH)
 106,4 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
 115,1 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C1)
 118,7 ppm; (1 Cq; CH ϕ ; C3)
 127,8 ppm; (1 CH & 1Cq; Cq ϕ -CH e CH ϕ em C2)
 128,4 ppm; (1 CH; CH ϕ em C4)
 154,6 ppm; (Cq; Cq ϕ -OH)

EXEMPLO 2

Partindo de:

1 mole de fenol

5 moles de dimetoxietanal aquoso a 60%

1 mole de soda 30% diluída em água

e aquecendo o meio reaccional durante 5 horas para 60°C e depois arrefecendo-o para a temperatura ambiente obtém-se uma solução em bruto que contém 58,5% de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 2 e 5% de 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 3, isto é, num rendimento total de 63,5% relativamente ao fenol introduzido.

EXEMPLO 3

Partindo de:

5 moles de fenol

1 mole de dimetoxietanal aquoso a 60%

1 mole de soda 100% na forma de pastilha

e aquecendo o meio reaccional durante 2 horas no refluxo obtém-se uma solução em bruto que contém 35% de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 2 e 44% de 2-(1-hidroxi-2,2-

dimetoxietil)fenol 3, isto é, num rendimento total de 79% relativamente ao dimetoxietanal introduzido.

EXEMPLO 4

Partindo de:

1 mole de fenol

5 moles de dimetoxietanal aquoso a 60%

1 mole de soda 100% na forma de pastilha

e aquecendo o meio reaccional durante 3 horas no refluxo obtém-se uma solução em bruto que contém 54% de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 2 relativamente ao fenol introduzido.

EXEMPLO 5

Num balão de 500 mL introduzem-se:

262,4 g (2 moles) de paraclorofenol

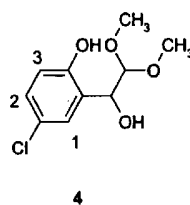
34,7 g (0,2 moles) de dimetoxietanal em solução aquosa a 60%

37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

Aumenta-se a temperatura da mistura reaccional para 60°C e deixa-se reagir durante 14 horas a 60°C. Arrefece-se a mistura para a temperatura ambiente e adicionam-se 404 g de soda aquosa a 20% e depois 100 mL de água.

A fase aquosa é extraída com 200 mL de MTBE, depois uma segunda vez com 100 mL de MTBE. A fase aquosa é seguidamente neutralizada a pH 5 com uma solução de HCl a 20% e é extraída com 200 mL e depois 100 mL de MTBE. A fase orgânica obtida é concentrada sob pressão reduzida, obtendo-se 318 g de uma mistura reaccional em bruto. O clorofenol em excesso é destilado, sob pressão reduzida,

desta mistura reaccional em bruto. Obtém-se uma nova mistura reaccional em bruto que contém 26% de 4-cloro-2-(1-hidroxi-2,2-(dimetoxietil)fenol 4 relativamente ao dimetoxietanal utilizado e clorofenol residual. Foi possível purificar o composto 4 por recristalização a partir de tolueno (rendimento da cristalização: 61%), dando origem a um sólido branco com as seguintes características:



Ponto de fusão: 58°C

Descrição do espectro de protões de 4

- 3,21 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 3,30 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 4,37 ppm (d; J=5,1 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4,86 ppm (dd; J=5,5 Hz & J=5,1 Hz; 1H; CH-OH)
- 5,30 ppm (d; J=5,1 Hz; 1H; CH-OH)
- 6,77 ppm (d; J=8,6 Hz; 1H; H₃)
- 7,08 ppm (dd; J=8,6 Hz & J=2,7 Hz; 1H; H₂)
- 7,26 ppm (d; J=2,7 Hz; 1H; H₁)
- 9,62 ppm (s; 1H; φ-OH)

Descrição do espectro de carbono 13 de 4

- 54,4 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
- 54,5 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
- 66,7 ppm; (1 CH; CH-OH)
- 106,1 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
- 116,6 ppm; (1 CH; CHφ em 3)
- 122,3 ppm; (1 Cq; Cqφ-Cl)

127,4 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C2)
128,0 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C1)
130,2 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -CH)
153,5 ppm; (Cq; Cq ϕ -OH)

EXEMPLO 6

Num balão de 250 mL introduzem-se:

108 g (1 mole) de paracresol

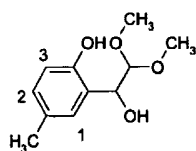
34,7 g (0,2 moles) de dimetoxietanal em solução aquosa a 60%

37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

Aumenta-se a temperatura da mistura reaccional para 60°C e deixa-se reagir durante 25 horas a 60°C. Arrefece-se a mistura para a temperatura ambiente e adicionam-se 198,5 g de soda aquosa a 20%. Elimina-se a fase orgânica sobrenadante que contém a maior parte da tributilamina. Extrai-se a fase aquosa resultante com 2 vezes 100 mL de MTBE. A fase aquosa é seguidamente neutralizada a pH 5 com uma solução aquosa a 20% de HCl e depois é extraída com 100 mL de MTBE.

Após concentração da fase orgânica sob pressão reduzida obtém-se 117,5 g de uma mistura reaccional em bruto que contém 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-4-metilfenol 5 com um rendimento de 36% relativamente ao dimetoxietanal introduzido e paracresol em excesso.

Após destilação do paracresol em excesso sob pressão reduzida obtém-se o composto 5 esperado com um rendimento de 29% relativamente ao dimetoxietanal introduzido.



As suas características espectrais são as seguintes.

Descrição do espectro de protões de 5

- 2,19 ppm (s; 3H; ϕ -CH₃)
- 3,18 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 3,32 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 4,39 ppm (d; J=5,5 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4,33 ppm (d; J=5,9 Hz; 1H; CH-OH)
- 5,12 ppm (s largo; 1H; CH-OH)
- 6,66 ppm (d; J=8,2 Hz; 1H; H₃)
- 6,85 ppm (dd; J=7,8 Hz & J= 1,6 Hz; 1H; H₂)
- 7,06 ppm (d; J=1,6 Hz; 1H; H₁)
- 9,03 ppm (s; 1H; ϕ -OH)

Descrição do espectro de carbono 13 de 5

- 20,3 ppm; (1 CH₃; ϕ CH₃)
- 54,1 ppm; (2 CH₃; OCH₃)
- 67,5 ppm; (1 CH; CH-OH)
- 106,3 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
- 114,9 ppm; (1 CH; CH ϕ em C₃)
- 126,8 ppm; (1 C_q; C_q ϕ)
- 127,4 ppm; (1 C_q; C_q ϕ)
- 128,1 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C₂)
- 128,7 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C₁)
- 152,3 ppm; (C_q; C_q ϕ -OH)

EXEMPLO 7

Num balão introduzem-se:

150 g (1 mole) de para-tert-butilfenol

34,7 g (0,2 moles) de dimetoxietanal em solução aquosa a 60%

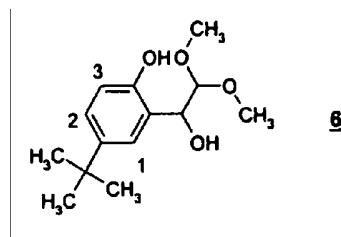
37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

Aumenta-se a temperatura da mistura reaccional para 60°C e deixa-se reagir durante 28 horas a 60°C.

Obtém-se uma mistura reaccional em bruto que contém 41%, relativamente ao dimetoxietanal introduzido, de 4-tert-butil-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol 6. Arrefece-se esta mistura reaccional em bruto para a temperatura ambiente e adicionam-se 1600 g de água e depois 170 g de soda aquosa a 20%. A fase aquosa é extraída 3 vezes com 200 mL de MTBE, depois é neutralizada a pH 5 com uma solução aquosa de HCl a 20%.

A fase aquosa é extraída com 500 mL de MTBE e a fase orgânica resultante desta é concentrada sob pressão reduzida. Obtém-se 91,7 g de uma mistura reaccional em bruto que contém para-tert-butilfenol em excesso e o produto esperado 6.

Após destilação do para-tert-butilfenol em excesso sob pressão reduzida obtém-se o produto esperado 6 com um rendimento de 34% relativamente ao dimetoxietanal introduzido. Após recristalização a partir de ciclo-hexano obtém-se o produto esperado 6 com um rendimento de 28% relativamente ao dimetoxietanal introduzido.



As suas características são as seguintes: Ponto de fusão: 86°C.

Descrição do espectro de protões de 6

- 1,23 ppm (s; 9H; ϕ -(CH₃)₃)
- 3,17 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 3,30 ppm (s; 3H; OCH₃)
- 4,39 ppm (d; J=5,9 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4,83 ppm (dd; J=5,5 Hz & J=5,5 Hz; 1H; CH-OH)
- 5,15 ppm (d; 1H; J=5,1 Hz; CH-OH)
- 6,66 ppm (d; J=8,6 Hz; 1H; H₃)
- 7,07 ppm (dd; J=7,8 Hz & J=2,7 Hz; 1H; H₂)
- 7,28 ppm (d; J=2,2 Hz; 1H; H₁)
- 9,04 ppm (s; H; ϕ -OH)

Descrição do espectro de carbono 13 de 6

- 31,4 ppm; (3 CH₃; ϕ -(CH₃)₃)
- 33,7 ppm; (1 Cq; Cq Tbu)
- 54,2 ppm; (2 CH₃; OCH₃)
- 67,8 ppm; (1 CH; CH-OH)
- 106,3 ppm; (1 CH; CH-(OCH₃)₂)
- 114,5 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C₃)
- 124,3 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C₂)
- 125,0 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C₁)
- 126,7 ppm; (1 Cq; Cq ϕ -CH)
- 140,5 ppm; (1 Cq; Cq ϕ)
- 152,2 ppm; (Cq; Cq ϕ -OH)

EXEMPLO 8

Num balão introduzem-se:

17,3 g (0,1 moles) de dimetoxietanal em solução aquosa a 60%

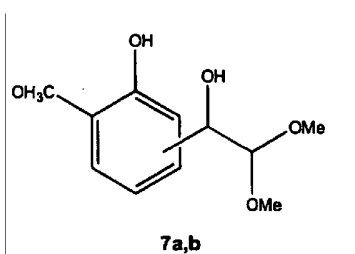
125,4 g (1 mole) de guaiacol

18,7 g (0,1 moles) de tributilamina.

Aquece-se a mistura para 60°C e deixa-se reagir, com agitação constante, a esta temperatura durante 24 horas.

Após arrefecimento obtêm-se 161 g de uma mistura reaccional em bruto que contém, em particular, o guaiacol em excesso, a tributilamina e os produtos de condensação presentes na forma de 2 isómeros, provavelmente orto e para, do grupo hidroxilo do fenol nas proporções 72/28.

Concentram-se sob pressão reduzida 65 g desta mistura em bruto, para eliminar a maior parte da água, depois o guaiacol em excesso e a tributilamina, dando origem a 7,6 g de um resíduo oleoso castanho enriquecido nos compostos esperados, que então pode ser analisado por acoplamento de CPG/espectrometria de massa, dando origem aos espectros seguintes:



1° (maioria) isómero 7a:

MS/IE: 228 (M+)

Fragmentos principais: 210, 196, 167, 165, 153, 151, 137, 133, 125, 109, 93, 81, 75, 65, 53, 47

2° (minoria) isômero 7b:

MS/IE: 228 (M+)

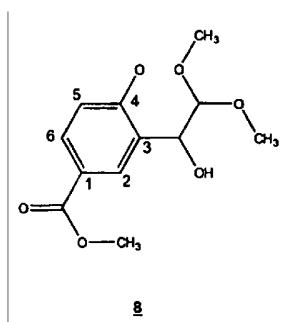
Fragmentos principais: 210, 196, 167, 165, 153, 151,
137, 133, 125, 109, 93, 81, 75, 65, 53, 47**EXEMPLO 9**

Num balão introduzem-se:

35,1 g (0,2 moles) de dimetoxietanal em solução aquosa
a 60%

153,7 g (1 mole) de para-hidroxibenzoato de metilo

37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

Deixa-se a mistura reagir, com agitação constante, a
60°C durante 23 horas, depois mais 27 horas a 70 - 75°C.A mistura é arrefecida para a temperatura ambiente, o
para-hidroxibenzoato de metilo em excesso precipita.Após filtração obtêm-se 92 g de um filtrado de cor
castanha enriquecido em 3-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-4-
hidroxibenzoato de metilo 8, cujas características
espectrais são as seguintes:Descrição do espectro de protões3,19 ppm (s; 3H; O-CH₃)3,30 ppm (s; 3H; O-CH₃)

3,78 ppm (s; 3H; COOCH₃)
 4,37 ppm (d; J=5,1 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
 4,9 ppm (d; J=5,5 Hz; 1H; CH-OH)
 6,84 ppm (d; J=8,6 Hz; 1H; H₅)
 7,69 ppm (dd; J=8,4 Hz & J=2,2 Hz; 1H; H₆)
 7,94 ppm (d; J=2 Hz; 1H; H₂)

Descrição do espectro de carbono 13

51,6 ppm; (1 CH₃; COOCH₃)
 54,4 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 54,5 ppm; (1 CH₃; OCH₃)
 66,7 ppm; (1 CH; CH-OH)
 106,4 ppm; (1CH; CH-(OCH₃)₂)
 115,0 ppm; (1CH; CH ϕ ; C₅)
 120,3 ppm; (1 C_q; C_q ϕ -COOMe; C₁)
 128,3 ppm; (1 C_q; C_q ϕ -Ch; C₃)
 129,6 ppm; (1 CH; CH ϕ ; C₂ ou C₆)
 130,3 ppm; (1CH; CH ϕ ; C₆ ou C₂)
 159,2 ppm; (1 C_q; C_q ϕ -OH; C₄)
 166,1 ppm; (1 C_q; COOMe)

EXEMPLO 10

O objectivo dos exemplos é mostrar as propriedades de reticulação térmica dos compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas.

a) Preparação das amostras

Amostra 1

Solubilizam-se 5 g do composto cristalizado descrito no exemplo 1 em 5 g de água destilada. Em seguida, papel Whatman n° 1 é impregnado com a solução obtida (pH cerca de 5).

Depois de impregnado, deixa-se o papel gotejar, é seco durante 12 horas à temperatura ambiente e depois a 40°C durante uma hora.

Amostra 2

Solubilizam-se 4,4 g do composto cristalizado descrito no exemplo 1 e 0,3 g de cloreto de magnésio hexa-hidratado em 4,4 g de água destilada.

Em seguida, papel Whatman n° 1 é impregnado com a solução obtida. Depois de impregnado, deixa-se o papel gotejar, é seco durante 12 horas à temperatura ambiente e depois a 40°C durante uma hora.

Amostra 3

Papel Whatman n° 1 é impregnado com a solução em bruto obtida no exemplo 4.

Depois de impregnado, deixa-se o papel gotejar, é seco durante 12 horas à temperatura ambiente e depois a 40°C durante uma hora.

Amostra 4

Solubilizam-se 4,2 g de hexa-hidrato de cloreto de magnésio em 100 g de solução em bruto do Exemplo 4.

Em seguida, papel Whatman n° 1 é impregnado com a solução obtida. Depois de impregnado, deixa-se o papel gotejar, é seco durante 12 horas à temperatura ambiente e depois a 40°C durante uma hora.

b) Medição em ATMD das amostras preparadas

Depois testam-se as diferentes amostras de papel em ATMD nas condições seguintes:

- aparato: ATMD MKIII (Rheometrics) - sensor: misturado até 500°C
- Modo: "Modo de duplo feixe" (Dual Bending Cantilever)
- Frequência: 1 Hz
- Taxa de aquecimento, temperatura: 4,0°C/minuto, desde 30°C até 240°C
- Dimensões da amostra: 2 x 10 x 0,2 mm.

A reticulação é visualizada pela variação do módulo E' (módulo elástico) com a temperatura: ver gráficos adjuntos.

Em todos os casos nota-se que ocorre reticulação por aumento e variação do declive de $\log(E')$ a temperaturas superiores a 110°C.

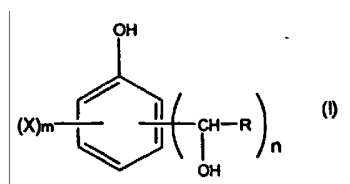
Para as amostras 1 e 2, respectivamente sem ou com catalisador, a reticulação começa a cerca de 135°C - 140°C; para as amostras 3 e 4, respectivamente sem ou com catalisador, o início da reticulação dá-se a cerca de 165°C e 175°C.

De notar que o papel Whatman nº 1 isoladamente não sofre variação do módulo do mesmo tipo nas mesmas condições.

Lisboa, 24 de Junho de 2008

REIVINDICAÇÕES

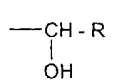
1. Compostos fenólicos derivados de dialcoxietanais de fórmula (I):



em que:

R é um grupo dialcoximetilo com 3 até 17 átomos de carbono, um grupo 1,3-dioxolano-2-ilo opcionalmente substituído nos picos 4 e/ou 5 com um ou mais grupos alquilo compreendendo 1 até 8 átomos de carbono ou um grupo 1,3-dioxano-2-ilo opcionalmente substituído nos picos 4 e/ou 5 e/ou 6 com um ou mais grupos alquilo compreendendo 1 até 8 átomos de carbono;

n tem o valor 1, 2 ou 3 e o grupo ou grupos:

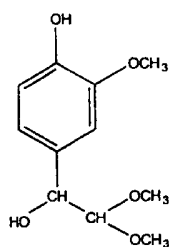


estão na posição orto e/ou para do grupo OH do ciclo;

m representa desde 0 até 4-n, e

X representa hidroxilo, cloro, flúor, bromo, iodo ou um grupo alquilo ou alcoxi compreendendo 1 até 8 átomos de carbono ou um grupo arilo compreendendo 5 até 12 átomos de carbono e, opcionalmente, 1 ou 2 heteroátomos seleccionados de entre azoto ou oxigénio ou carboxi ou grupo -CO-Y em que Y representa um radical alquilo ou alcoxi que contém 1 até 8 átomos de carbono ou um radical amido ou amino ou tiol,

com a excepção do composto 1:



1

e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e aminas.

2. Compostos fenólicos de acordo com a Reivindicação 1, em que:

R é um grupo dialcoximetilo com 3 até 7 átomos de carbono,

n é 1 ou 2,

m é 0 ou 1, e

X é hidroxilo, cloro, metilo, etilo, t-butilo, metoxi, etoxi, carboxilato de metilo ou carboxilato de etilo.

3. Compostos fenólicos de acordo com a Reivindicação 1 seleccionados do grupo que consiste em:

- 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol

- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol

- 4-cloro-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol

- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-4-metilfenol

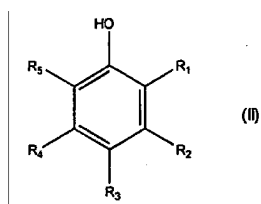
- 4-tert-butil-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)fenol e

- 3-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-4-hidroxibenzoato de metilo.

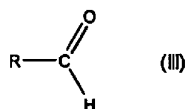
4. Processo de preparação de compostos fenólicos de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais

alcalino-terrosos e aminas de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1 até 3, caracterizado pelo facto de:

um fenol de fórmula (II):



em que R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 podem ser hidrogénio ou ter o significado de X como definido na Reivindicação 1, com a condição de pelo menos uma das posições orto ou para do ciclo fenólico estar substituída com hidrogénio, reagir com um aldeído de fórmula (III):



em que R tem o significado como definido na Reivindicação 1, na presença de uma base.

5. Processo de acordo com a Reivindicação 4, caracterizado pelo facto de 1 mole de fenol de fórmula II reagir com 0,1 até 10 moles de aldeído de fórmula III na presença de 0,1 até 2 moles de base.
6. Processo de acordo com a Reivindicação 4, caracterizado pelo facto de 1 mole de fenol de fórmula II reagir com 0,1 até 5 moles de aldeído de fórmula III na presença de 0,1 até 1 moles de base.

7. Processo de acordo com uma das Reivindicações 4 até 6, caracterizado por a base ser constituída por aminas terciárias.
8. Processo de acordo com a Reivindicação 7, caracterizado por a base ser constituída por tributilamina ou trietilamina.
9. Processo de acordo com uma das Reivindicações 4 até 6, caracterizado por a base ser um hidróxido de metal alcalino.
10. Processo de acordo com a Reivindicação 9, caracterizado por a base ser constituída por hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio.
11. Processo de acordo com uma das Reivindicações 4 até 6, caracterizado por a base ser um carbonato de metal alcalino.
12. Processo de acordo com a Reivindicação 11, caracterizado por a base ser carbonato de sódio ou carbonato de potássio.
13. Processo de acordo com uma das Reivindicações 4 até 6, caracterizado por o produto de fórmula III ser dimetoxiacetaldeído, dietoxiacetaldeído, dibutoxiacetaldeído, 2-formil-1,3-dioxolano ou 5,5-dimetil-2-formil-1,3-dioxano.
14. Utilização dos compostos fenólicos de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-

terrosos e amins de acordo com uma das Reivindicações 1 até 3 como intermediários de síntese.

15. Utilização dos compostos fenólicos de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e amins de acordo com uma das Reivindicações 1 até 3 como intermediários para a preparação de resinas fenólicas sem formaldeído.
16. Utilização dos compostos fenólicos de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e amins de acordo com uma das Reivindicações 1 até 3 como agentes de reticulação sem formaldeído.
17. Utilização dos compostos fenólicos de fórmula (I) e seus sais com os metais alcalinos, metais alcalino-terrosos e amins de acordo com uma das Reivindicações 1 até 3 como agentes de reticulação com um substrato celulósico, um substrato não tecido, de nylon, de poliéster, de vidro.

Lisboa, 24 de Junho de 2008

Fig. 1

