República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0510300-2 B1**

(22) Data do Depósito: 05/04/2005

(45) Data de Concessão: 26/01/2016

(RPI 2351)

(54) Título: COMPOSTO, COMPOSIÇÃO CONTENDO POLIOLEFINA, MÉTODO DE PROVISÃO DA MESMA E ARTIGO DE POLIOLEFINA

(51) Int.Cl.: C08K 5/15; C07D 321/00

(30) Prioridade Unionista: 26/04/2004 US 10/831,920, 16/07/2004 US 10/893,633

(73) Titular(es): MILLIKEN & COMPANY

(72) Inventor(es): CHUNPING XIE, JIANG LI, LEE R. RIETH, JASON A. SMITH, JOHN D. O. ANDERSON, SHANE M. WAYBRIGHT, BRIAN M. BURKHARDT, WALTER A. SCRIVENS

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSTO, COMPOSIÇÃO CONTENDO POLIOLEFINA, MÉTODO DE PROVISÃO DA MESMA E ARTIGO DE POLIOLEFINA".**

Referência Cruzada a Pedidos Relacionados

A presente invenção refere-se a uma continuação-em-parte (CIP) de um pedido intitulado "Acetal-Based Compositions" depositado em 26 de abril de 2004, pedido de patente Nº de Série 10/831.920.

Antecedentes da Invenção

Derivados de acetais de álcoois poliídricos são úteis em várias aplicações, incluindo, por exemplo, como agentes de nucleação para resinas de polímero, e como agentes de geleificação e espessamento de líquidos orgânicos. Compostos do tipo dibenzilideno sorbitol (DBS) são conhecidos para uso em tais aplicações.

O uso de agente de nucleação para reduzir a nebulosidade em artigos fabricados a partir de resinas de poliolefina cristalina é conhecido na técnica. Acetais representativos de sorbitol e xilitol, que têm sido empregados como agentes de clarificação, são descritos em várias patentes, incluindo, por exemplo: Hamada e outros, Patente U.S. Nº 4.016.118, dibenzilideno sorbitóis; Kawai e outros, Patente U.S. Nº 4.314.039, di(alquilbenzilideno) sorbitóis; Mahaffey, Jr., Patente U.S. Nº 4.371.645, diacetais de sorbitol tendo pelo menos um substituinte cloro ou bromo; Kobayashi e outros, Patente U.S. No. 4.954.291, distribuição de diacetais de sorbitol e xilitol feitos de uma mistura de benzaldeído substituído com dimetila ou trimetila e benzaldeído não-substituído. Uma outra referência, Patente U.S. No. 5.049.605 para Rekers e outros, descreve bis(3,4-dialquilbenzilideno)sorbitóis, incluindo substituintes formando um anel carbocíclico.

A substituição de vários grupos na(s) porção(ões) de anel benzila de compostos baseados em DBS pode ter um impacto significante sobre a adequabilidade de tais compostos como agentes de nucleação ou clarificação. Uma quantidade significante de trabalho no passado foi direcionada à modificação da substituição do(s) substituinte(s) do anel benzilideno. No en-

tanto, esforços estão a caminho para desenvolver outros compostos que são prováveis de dar nebulosidade reduzida (e clareza maior correspondente) quando usados como aditivos plásticos em composições de polímero.

A técnica química é freqüentemente imprevisível. Mudança de qualquer porção ou grupo substituído nesses tipos particulares de compostos pode ter um impacto significante sobre o desempenho e utilidade do composto. A presente invenção reconhece novas composições importantes que não eram conhecidas antes e podem ser bastante úteis como aditivos plásticos ou como agentes de geleificação, espessantes ou para outros propósitos.

Descrição Detalhada da Invenção

Referência será agora feita às modalidades da invenção, cujos um ou mais exemplos são mostrados abaixo. Cada exemplo é provido a título de explicação da invenção, não como uma limitação da invenção. Ficará aparente àqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na presente invenção sem se afastar do escopo ou espírito da invenção.

Uma composição aditiva de poliolefina é descrita aqui. Em algumas aplicações, a composição aditiva de poliolefina provê transparência aperfeiçoada a composições de polímero plástico quando adicionada a tais composições. Em algumas aplicações, a composição aditiva será vantajosa quando usada em conexão com polipropileno, embora várias aplicações em conexão com outros polímeros estejam dentro do escopo da invenção.

Polímeros de olefina que podem ser nucleados por tais composições (e cuja transparência pode ser melhorada de acordo com a prática da invenção) incluem polímeros e copolímeros de monoolefinas alifáticas contendo de a partir de 2 a cerca de 6 átomos de carbono, que têm em média um peso molecular de a partir de cerca de 10.000 a cerca de 2.000.000, de preferência de a partir de cerca de 30.000 a cerca de 300.000, tal como polietileno, incluindo polietileno de baixa densidade linear, polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade, polipropileno, copolímero de etileno/propileno cristalino (aleatório ou em bloco), poli(1-buteno) e polimetilpen-

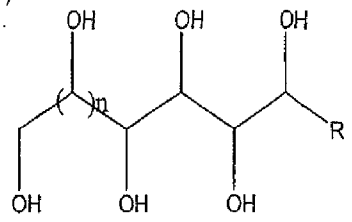
teno.

Exemplos de outras resinas de polímero termoplástico que podem ser nucleadas com os compostos acetais descritos incluem poliéster, poli(etileno tereftalato) (PET) e poli(butileno tereftalato) e poliamida, incluindo náilon 6 e náilon 6,6, sulfeto de poli(fenileno), poliestireno sindiotático e policetonas tendo grupos carbonila em sua estrutura principal.

A composição pode compreender um polímero selecionado de poliolefinas alifáticas e copolímeros contendo pelo menos uma olefina alifática e um ou mais comonômeros etilenicamente insaturados e pelo menos um mono-, di- ou tri-acetal de alditol substituído (tal como alil-sorbitol, propil-sorbitol, alil-xilitol, propil xilitol e similar).

O mono-, di- ou tri-acetal de alditol substituído pode incluir uma composição conforme descrito abaixo. Por exemplo, e não a título de limitação, um alditol substituído na Fórmula (I), que é combinado com pelo menos um mol de benzaldeído selecionado dos compostos com Fórmula (II), conforme mostrado abaixo.

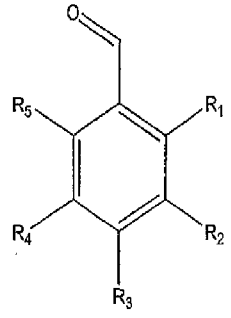
(I)



Para Fórmula (I): n é 0, 1 ou 2; e

R é independentemente selecionado de grupos não-hidrogênio incluindo grupos alquenila (tal como alila), grupos alquila, grupos alcóxi, grupos hidroxila, grupos de haleto de alquila.

(II)

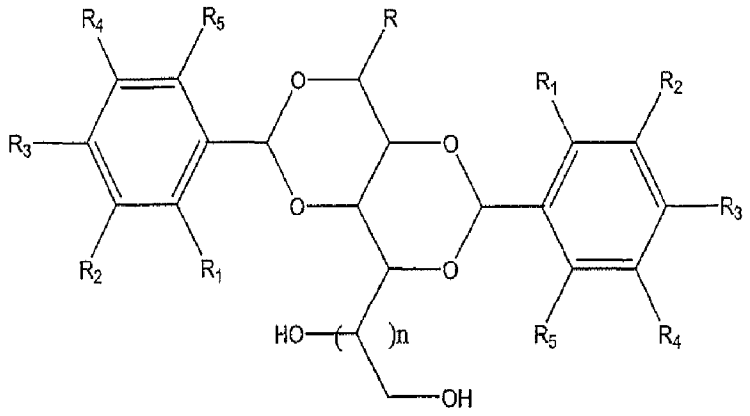


Para a fórmula (II), R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, fluorcarbonos, alquenila, grupos alquila, grupos alquinila, grupos alcóxi, grupos carbóxi, haletos e fenila, ou em algumas modalidades da invenção, quaisquer dois grupos adjacentes podem ser combinados para formarem um grupo cíclico, onde o dito grupo cíclico pode ser compreendido de metilenodióxi, ciclopentila, cicloexila ou outros grupos cíclicos similares.

Um composto acetal pode ser formado em uma modalidade particular da invenção através do processo de: (a) reação de um álcool poliídrico com uma molécula de alquenila para formar um primeiro composto; e (b) reação em uma reação de condensação do dito primeiro composto com um aldeído aromático para formar um composto acetal. No entanto, a invenção pode ser praticada de outras maneiras também. O composto acetal então formado pode ser um mono-, di- ou tri-acetal, mas em muitos casos foi verificado que um diacetal é particularmente útil. O composto acetal pode compreender uma alila em uma modalidade particular da invenção, conforme aqui descrito mais.

Em algumas aplicações, tal produto de reação ou composição resultante é um diacetal (e então o resultado de uma reação de razão molar 1:2 entre o alditol e benzaldeído). Uma composição pode ser provida tendo a estrutura da Fórmula (III) abaixo. Um acetal simples, ou um triacetal, poderia ser também provido na prática da invenção, mas uma composição diacetal particular é mostrada abaixo.

(III)



Na composição, n pode ser 0, 1 ou 2; e Ar_1 e Ar_2 são independentemente selecionados de grupos contendo arila substituídos ou não-substituídos. Ainda, R pode ser selecionado do grupo consistindo em: alquenilas, alquilas, alcóxi, hidroxil alquilas e haletos de alquila. R pode compreender uma alquenila, e em algumas modalidades particulares da invenção, uma alila foi verificada funcionar muito bem para o grupo R.

Deve ser compreendido que a estereoquímica do grupo R não é definida, e a invenção não é limitada a nenhuma estereoquímica do grupo R particular, de modo que todas as estrutura químicas providas aqui devem compreender todos os isômeros que acontecem devido a estereoisômeros do átomo de carbono ao qual R está ligado.

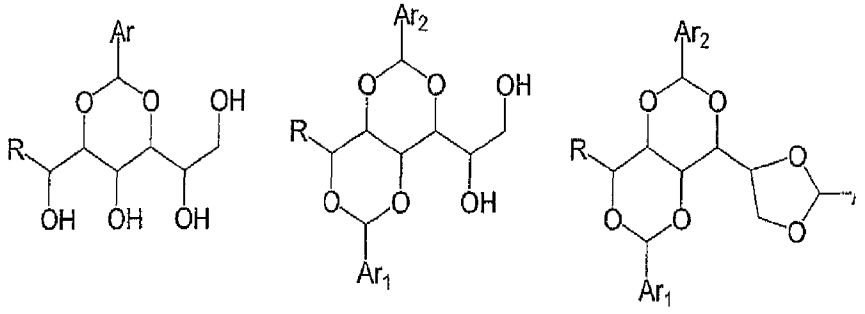
Deve ser compreendido com relação à composição descrita acima que embora apenas o isômero 1,3:2,4 esteja representado (isto é, os carbonos numerados na cadeia sorbitol que formam os dois acetais), esta estrutura é provida para conveniência e ilustração apenas e a invenção não é limitada a quaisquer isômeros do tipo 1,3:2,4, mas pode incluir qualquer um e todos os outros isômeros também, incluindo todos os isômeros dos tipos 1:3; 4:6 e 2,4:3,5, como exemplo.

Os diacetais, triacetais e monoacetais da invenção podem ser produtos de condensação de alditóis substituídos, tal como (mas não limitado a) alil-sorbitol, propil-sorbitol, 1-metil-2-propenil sorbitol, alil-xilitol, propil-xilitol e um benzaldeído (substituído). Exemplos de benzaldeídos (substituídos) adequados incluem benzaldeído, 4-etilbenzaldeído, 4-isobutilbenzaldeído, 4-fluor-3-metilbenzaldeído, 5,6,7,8-tetraidro-2-naftaldeidobenzilideno, 3-metilbenzaldeído, 4-propilbenzaldeído, 4-butilbenzaldeído, 4-metoxibenzaldeído, 3-clorobenzaldeído, 3,4-dimetilbenzaldeído, 3,5-difluorbenzaldeído, 3-fluorbenzaldeído, 4-fluorbenzaldeído, 3-bromo-4-fluorbenzaldeído, 3-metil-4-metoxibenzaldeído, 2,4,5-trimetilbenzaldeído, 4-cloro-3-fluorbenzaldeído, 4-metilbenzaldeído, 3-bromobenzaldeído, 4-metoxibenzaldeído, 3,4-dicloro-benzaldeído, 4-flúor-3,5-dimetilbenzaldeído, 2,4-dimetilbenzaldeído, 4-bromobenzaldeído, 3-etoxibenzaldeído, 4-aliloxibenzaldeído, 3,5-dimetilbenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 3-metoxibenzaldeído, 4-(trifluormetil)bem-

zaldeído, 2-naftaldeído, 4-isopropilbenzaldeído, 3,4-dietoxibenzaldeído, 3-bromo-4-etoxibenzaldeído, piperonal, 3,4-dimetoxibenzaldeído, 4-carboxi-benzaldeído, 3-hex-1-inilbenzaldeído e 2-clorobenzaldeído. Os diacetais preferidos da presente invenção incluem 1,3:2,4-bis(4-etilbenzilideno)-1-alil-sorbitol, 1,3,2,4-bis(3'-metil-4'-fluor-benzilideno)-1-propil-sorbitol, 1,3,2,4-bis (5',6',7',8,'-tetraidro-2-naftaldeidobenzilideno)-1-alil-xilitol, bis-1,3,2-4-(3',4'-dimetilbenzilideno)-1"-metil-2"-propil-sorbitol, 1,3,2,4-bis(3',4'-dimetilbenzil-ideno)-1-propil-xilitol.

Os diacetais e monoacetais da presente invenção podem ser preparados através de uma variedade de técnicas, algumas das quais são conhecidas no campo. Em geral, tais procedimentos empregam a reação de um mol de alditol substituído (tal como alil-sorbitol, propil-sorbitol, alil-xilitol, propil-xilitol e similar) com 2 moles de aldeído (para diacetais), com 1 mol de aldeído (para monoacetais) ou com 3 moles de aldeído (para triacetais) na presença de um catalisador ácido (ácido inorgânico tal como ácido clorídrico ou ácido orgânico tal como ácido p-toluenossulfônico (pTSA)). Ainda, um solvente orgânico é empregado, o qual é miscível com água (tal como alquil álcoois inferior, N,N-dimetilformamida ou ácido acético) em temperatura ambiente.

Na prática da invenção, é possível ter qualquer número de porções DBS na estrutura. É comum ter uma, duas ou três porções DBS (isto é, contendo arila) na estrutura principal de hidrocarbono. Abaixo estão vários exemplos que podem ser empregados no método de nucleação de uma composição de poliolefina. Isto é, uma pessoa pode empregar um ou mais do que segue:



onde:

Ar, Ar_1 e Ar_2 são independentemente selecionados de grupos contendo arila substituídos ou não-substituídos; e

R é selecionado do grupo consistindo em: alquenilas, alquilas, alcóxi, hidroxil alquilas, haletos de alquila e seus derivados.

Também, co-aditivos podem ser combinados com a dita composição de poliolefina. Exemplos de co-aditivos que podem ser usados são descritos abaixo em (1)-(3). O exemplo 21 abaixo mostra ainda um outro exemplo de co-aditivos de Na de ácido lauril sulfúrico que pode ser empregado. Muitos outros exemplos poderiam ser empregados, e os co-aditivos abaixo poderiam ser usados com essencialmente qualquer uma das estruturas de agente ou composições de nucleação descritas aqui. Também, mais de um co-aditivo descrito abaixo poderia ser empregado, e a quantidade ou concentração empregada variaria para uma dada aplicação.

(1) Co-aditivos para inibição de migração de odor e gosto.

Sais de metal alcalino de aminoácidos (pelo menos um aminoácido escolhido do que segue: glicina, L-alanina, L-fenil-alanina, L-isoleucina, L-valina, L-leucina, L-prolina, L-arginina, ácido L-aspártico, L-cistina, ácido L-glutâmico, L-serina, L-histidina, L-triptofano, L-lisina, L-treonina, L-metionina, DL-etionina, L-cisteína, L-tirosina, L-asparagina, L-glutamina, L-norvalina e um ácido L-amino butírico) e 0,1 a 100 partes em peso de pelo menos um ácido graxo com 8-32 átomos de carbono (ácido octano, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido 12-hidróxi esteárico, ácido beênico, ácido montana, ácido oléico, ácido linoléico, ácido aeroesteárico, ácido ricinoléico e ácido erúcico).

(2) Co-aditivos para inibição de migração de odor e gosto e depressão do ponto de fusão de DBS: A: Pelo menos um álcool alifático saturado ou insaturado com 6-32 átomos de carbono (por exemplo, álcool láurico). B: e pelo menos um ácido carboxílico alifático saturado ou insaturado com 8-32 átomos de carbono tendo pelo menos um grupo hidróxi dentro da molécula (por exemplo, ácido 12-hidróxi esteárico), C: pelo menos um tipo escolhido dos grupos que seguem: sal de lítio, sal de sódio ou sal de potássio de um ácido graxo saturado ou insaturado com 8-32 átomos que carbono

que podem ter pelo menos um grupo hidroxila dentro da molécula ou D: pelo menos um tipo de sal de éster de ácido sulfúrico escolhido do grupo que segue: *sal do ácido lauril sulfúrico, sal do ácido estearil sulfúrico*, sal do ácido oleil sulfúrico e sais do ácido polioxietileno estearil éster sulfúrico.

(3) Co-aditivos tendo uma composição de diacetal granular ou em pó: onde o ligante é selecionado do grupo consistindo em ácidos monocarboxílicos, ácidos policarboxílicos, sais parciais de ácidos policarboxílicos, ésteres de ácido fosfórico e pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em álcoois C1-C30 alifáticos monoídricos e álcoois C2-C30 alifáticos poliídricos, ésteres de ácido fosforoso e pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em álcoois C1-C30 alifáticos monoídricos e álcoois C2-C3 alifáticos poliídricos, ésteres de ácido fosfórico e pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em álcoois C6-C30 aromáticos monoídricos e álcoois C6-C30 aromáticos poliídricos, ésteres de ácido fosforoso e pelo menos um membro selecionado do grupo consistindo em álcoois C6-C30 aromáticos monoídricos e álcoois C6-C30 aromáticos poliídricos, taurina, sais de éster de ácido sulfúrico, sais de ácido sulfônico, sais de éster de ácido fosfórico e sais de mono-, di- e tri(C6-C30 ácido graxo) de alumínio, cada um dos quais pode ter, na molécula, pelo menos uma ligação ou grupo funcional selecionado do grupo consistindo em uma ligação éter, uma ligação éster, uma ligação tioéter, uma ligação amida, um átomo de halogênio, grupo amina, grupos hidroxila, um grupo heterocíclico e grupo carbonila.

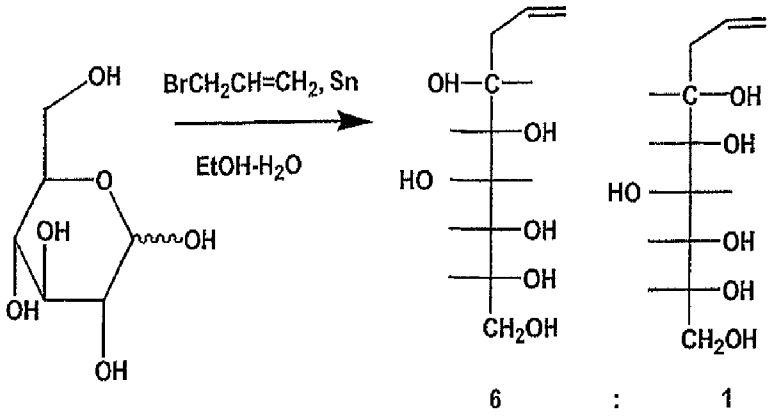
Métodos de Síntese para Diacetais

Um método que pode ser empregado para preparar diacetais da invenção é descrito na Patente U.S. No. 5.106.999 para Gardlik e outros, que é aqui incorporada a título de referência.

Métodos para preparar e sintetizar os carboidratos de comprimento de cadeia variável são descritos em Kim, Gordon, Schmid e Whitesides, *Tin and Indium Mediated Allylation in Aqueous Media: Application to Unprotected Carbohydrates*, J. Org. Chem., 5500-5507, 58 (1993) e em Whiteside, *Journal of the American Chemical Society*, 113, 6674-6675 (1991).

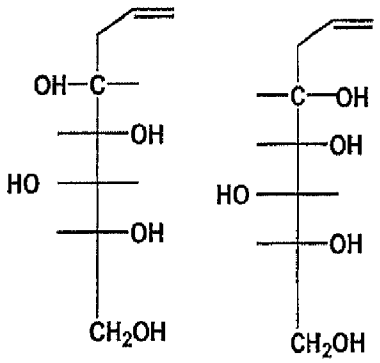
Whiteside sugeriu a reação de glicose com brometo e alila/estanho.

Um método de reação que pode ser empregado na preparação de materiais de partida para a síntese de compostos necessários na prática da invenção é mostrado abaixo, onde um grupo alila pode ser adicionado a um carboidrato. O esquema de reação ilustrado é apenas um exemplo, e reações similares podem ser realizadas para carboidratos tendo mais ou menos grupos carbono na cadeia.



1,2,3-trideoxy-D-glycero-D-ido-nonenitol

1,2,3-trideoxy-D-glycero-D-gulo-nonenitol



1,2,3-trideoxy-D-ido-octenitol

1,2,3-trideoxy-D-gulo-octenitol

Legenda:

1,2,3-tridesóxi-D-glicero-D-ido-nonenitol

1,2,3-tridesóxi-D-glicero-D-gulo-nonenitol

1,2,3-tridesóxi-D-ido-octeniol

1,2,3-tridesóxi-D-gulo-octeniol

Na prática da invenção, um composto acetal formado pelo processo de: (a) reação de um carboidrato e um grupo alquenila para formar um primeiro composto: e (b) reação em uma reação de condensação do dito primeiro composto com um aldeído aromático para formar um composto acetal. Em algumas aplicações, o grupo alquenila compreende uma alila.

Foi verificado no curso do trabalho que leva a uma modalidade da presente invenção que química de brometo de alila/estanho conforme acima ilustrado é uma maneira de síntese para uma cadeia de hidrocarbono de carboidrato que pode ser usada como uma etapa em uma seqüência de reações para prover inesperadamente vantagens significantes e composições valiosas. Este curso de reação geral pode ser usado em várias formas para sintetizar carboidratos na fabricação das composições da invenção. Uma modalidade da invenção refere-se ao uso de reações de síntese de carboidrato em combinação com outras reações de formação de acetal para preparar composições da invenção.

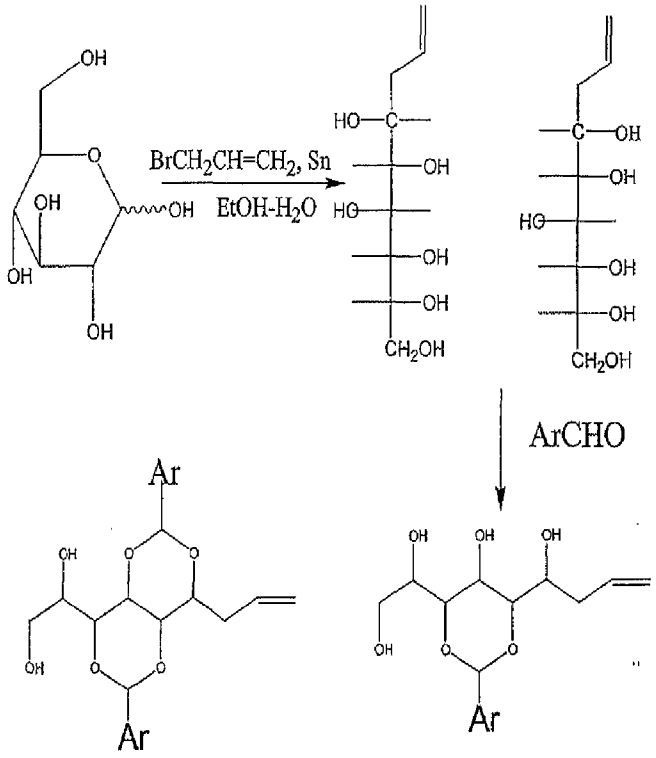
Diacetais, triacetais e monoacetais de sorbitol substituídos podem ser preparados. Essas estruturas contêm misturas de quaisquer tipos relacionados de acetais (tal como os di-, tri- e/ou monoacetais relacionados do acetal alvo). Embora possa não ser sempre necessário remover essas impurezas (particularmente se elas estiverem presentes em proporções muito baixas) antes da incorporação do diacetal, triacetal ou monoacetal na poliolefina alvo, pode ser desejável fazer isso e tal purificação pode servir para aumentar a transparência da resina então produzida.

Purificação de um diacetal pode ser realizada, em uma modalidade da invenção, através de remoção de quaisquer triacetais presentes através da sua extração com um solvente relativamente não-polar. Como um exemplo não-limitante, através de remoção das impurezas, o produto pode ser purificado de modo que a quantidade de diacetal na composição aditiva contenha pelo menos cerca de 95 por cento em peso e até 98 por cento de diacetal ou mais, dependendo da aplicação.

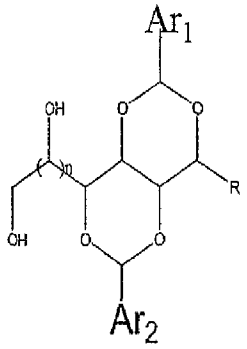
Um curso de síntese mais completo é mostrado abaixo, o qual é apenas ilustrativo e não limitado a apenas àquelas espécies ou reações

mostrados:

Curso(s) de Síntese



Estrutura Genérica de uma Composição à base de Acetal Sintetizada



Muitos grupos benzila substituídos diferentes podem ser empregados para Ar_1 e Ar_2 na prática da invenção, conforme mostrado por vários exemplos representativos na Tabela 1, que foram sintetizados e testados conforme mostrado nos Exemplos listados aqui. Grupos substituídos para Ar_1 e/ou Ar_2 não são limitados a apenas aqueles encontrados na Tabela 1. Por exemplo, a Tabela 1 descreve várias composições para as quais n = 0 e onde n = 1 para vários grupos Ar_1 e Ar_2 substituídos. Quando n = 0, a porção xilitol é empregada. Quando n = 1, a porção sorbitol é empregada. Embora

compostos n = 2 não sejam descritos na Tabela 1, tais compostos estão dentro do escopo da invenção, e estão dentro dos ensinamentos providos aqui. Não há nenhum limite prático para o qual possa ser substituído em tais composições, embora eles sejam quimicamente possíveis. No entanto, foi verificado que certos grupos substituídos neste composto provêem propriedades aumentadas.

Na prática da invenção, R pode ser selecionado de uma ampla variedade de compostos, incluindo sem limitação e a título de exemplo:

$-CH_3$; $-CH_2CH_3$;

$-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$;

$-CH_2CH{=}CH_2$; $-CH(CH_3)CH{=}CH_2$;

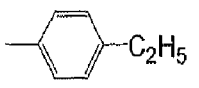
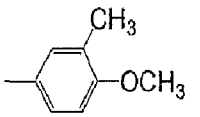
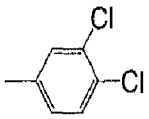
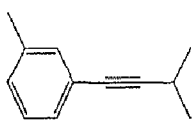
$-CH_2CH\text{-}X\text{-}CH_2\text{-}X'$; $-CH_2CH_2\text{-}X''\text{-}CH_2\text{-}CH_3$;

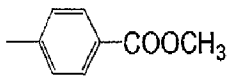
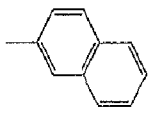
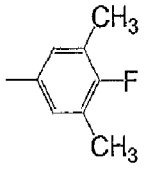
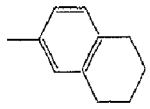
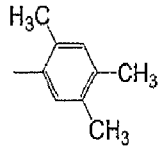
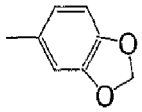
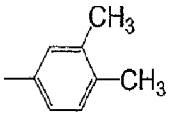
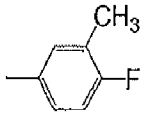
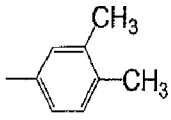
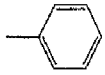
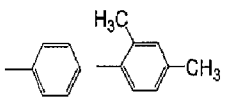
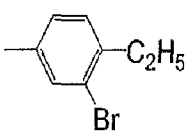
$-CH_2CH\text{-}X'''\text{-}CH_2OH$; $-CH\text{-}OH\text{-}CH\text{-}OH\text{-}CH_2\text{-}OH$.

Com relação aos compostos acima, X, X', X" e X"' compreendem grupos haleto independentemente selecionados naqueles compostos selecionados, se eles forem empregados.

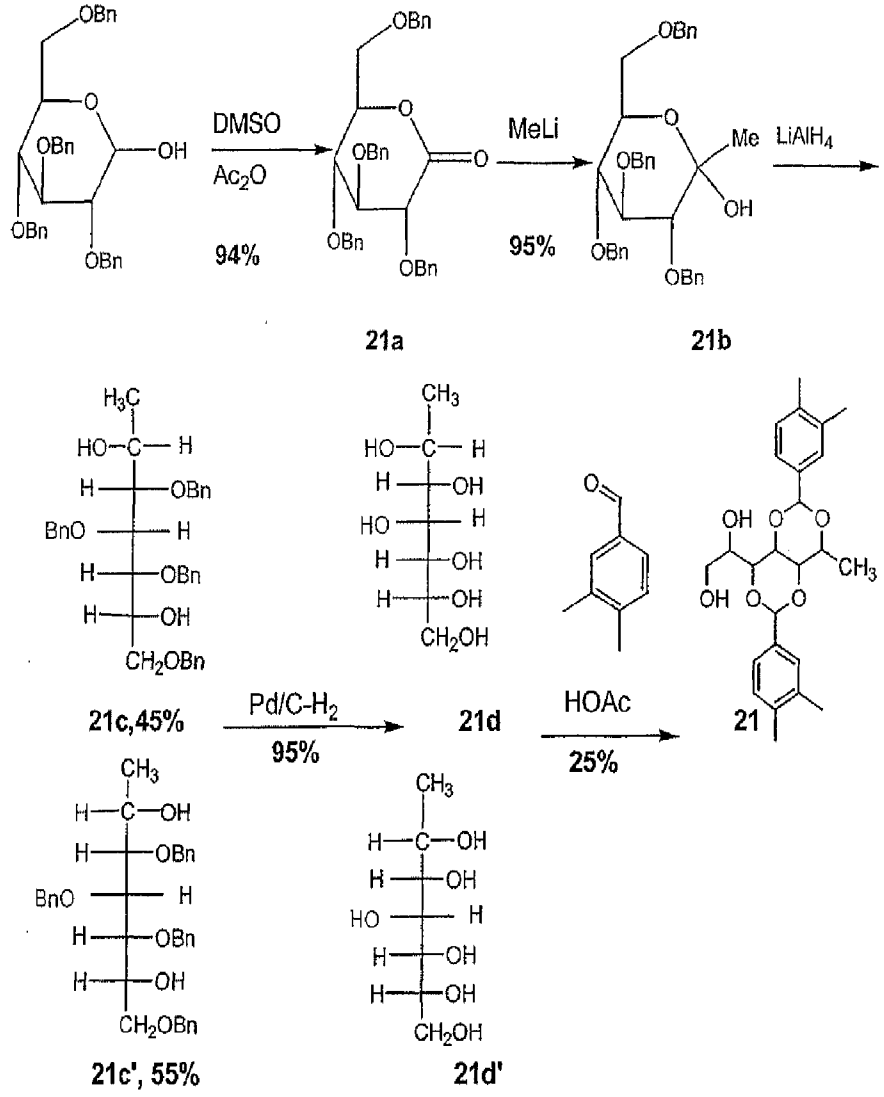
A espécie alila ($-CH_2CH{=}CH_2$) é algumas vezes particularmente vantajosa, e várias tais espécies foram sintetizadas e descritas junto com outras na Tabela 1 aqui.

Tabela 1 Substituição de Grupos com Pontos de Fusão Correspondentes

Exemplo descrito aqui	n	R	Ar_1, Ar_2	Ponto de fusão (°C)
2	1	$-CH_2CH{=}CH_2$		224-246
3	1	$-CH_2CH{=}CH_2$		237-239
4	1	$-CH_2CH{=}CH_2$		275-280
5	1	$-CH_2CH{=}CH_2$		190-192

Exemplo descrito aqui	n	R	Ar_1, Ar_2	Ponto de fusão (°C)
6	1	$-CH_2CH=CH_2$		295-300
7	1	$-CH_2CH=CH_2$		247-249
8	1	$-CH_2CH=CH_2$		286-288
10	0	$-CH_2CH=CH_2$		210-212
11	0	$-CH_2CH=CH_2$		274-276
12	0	$-CH_2CH=CH_2$		217-219
13	0	$-CH_2CH=CH_2$		255-257
14	1	$-CH_2CH=CH_2$		252-254
15	1	$-CH_2CH=CH_2$		233-235
16	1	$-CH_2CHBrCH_2Br$ (90%) $-CH_2CHBrCH_2OH$ (10%)		188-190
17	1	$-CH_2CH=CH_2$		234-236
19a	1	$-CH_2CH=CH_2$		268-269

SÍNTESE DO EXEMPLO 21



Exemplo 1

1-Alil Sorbitol

Um frasco de fundo redondo, 3 L, três gargalos, equipado com uma manta de aquecimento, agitador, entrada de nitrogênio e condensador, foi carregado com 900 mL de etanol, 150 mL de água, 180 g (1,00 mol) de D-glicose, 119 g (1,00 mol) de pó de estanho (-100 mesh) e 121 g (1,00 mol) de brometo de alila. A mistura foi agitada e lentamente aquecida para refluxo - um exoterma significante e evolução de gás foi observada a 60° C. A suspensão cinza foi agitada em refluxo por dois dias, momento que a mistura de reação se tornou de cor laranja/marrom. Calor foi removido e a mistura foi deixada esfriar para temperatura ambiente. A reação foi neutralizada para

pH = 7 através da adição de aproximadamente 200 ml de solução aquosa de NaOH 5M. A suspensão foi filtrada para remover sólidos e a solução amarela foi descolorida com tratamentos múltiplos de carbono ativado. O carbono ativado foi removido através de filtragem e o solvente foi removido através de evaporação giratória para isolar um xarope branco. O rendimento típico era 200 g com razão de treo-eritro de 1:6, com base em GC-MS. O xarope foi usado sem purificação adicional.

Eritro isômero puro poderia ser obtido através de hidrólise de qualquer um dos exemplos 2-8. ^{1}H RMN (500 MHz, D_2O, ppm): 2,34-2,37 (m, 2H), 3,63-3,95 (m, 7H), 5,13-5,20 (m, 2H), 5,88-5,89 (m, 1H). ^{13}C RMN (125 MHz, D_2O, ppm): 38,32, 63,69, 70,74, 71,14, 71,80, 71,92, 74,58, 118,60, 135,72.

Exemplo 2

Bis-1,3:2,4-(4'-etilbenzilideno)-1-Alil Sorbitol

Uma panela de reação de 2 L, equipada com um agitador e entrada para nitrogênio, foi carregada com 111 g (0,50 mol) de xarope de 1-alil sorbitol (produto do Exemplo 1) em 100 mL de solução de HCl 6N. 134 g (1,0 mol) de 4-etilbenzaldeído em 800 mL de metanol foram adicionados ao recipiente de reação. A solução transparente foi agitada por 48 horas, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado branco se formou. O pó foi isolado através de filtragem e lavado com 250 ml de solução aquosa de NaOH 1M. O pó foi suspenso em água e neutralizado mais para pH = 7 com uma pequena quantidade de NaOH. A suspensão foi aquecida até fervura, então filtrada. O pó branco foi lavado com água 7 x 500 ml de água fervente. O pó branco secou da noite para o dia. O pó foi então agitado em 500 mL de cicloexano, aquecido até ferver, filtrado e lavado com 2 x 250 ml de cicloexano fervente. O pó branco isolado foi seco em um forno a vácuo para dar 107 g de produto, p.f. 244-246° C. A pureza era acima de 99%, com base em GC-MS. ^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 1,14-1,19 (t, 6H), 2,39-2,44 (t, 2H), 2,56-2,63 (q, 4H), 3,41-4,10 (m, 7H), 4,38-4,42 (t, 1H), 4,81-4,83 (d, 1H), 5,07-5,19 (q, 2H), 5,60-5,64 (d, 2H), 5,84-5,89 (m, 1h), 7,19-7,23 (t, 4H), 7,34-7,38 (t, 4H).

Exemplos 3-8

Uma variedade de moléculas à base de dibenzilideno substituído com alila (DBS) foi sintetizada usando os procedimentos similares àquele descrito no Exemplo 2 acima. As estruturas são mostradas na Tabela I, com valores medidos para ponto de fusão. Todos os derivados tinham RMN de acordo com as estruturas indicadas e purezas de pelo menos 95%, com base em GC-MS.

Exemplo 9

1-Alil Xilitol

Um frasco de fundo redondo de três gargalos 5 L, equipado com manta de aquecimento, agitador, entrada para nitrogênio e condensador, foi carregado com 1,8 litro de etanol, 0,3 litro de água, 300 g (2,00 moles) de D-xilose, 242 g (2,04 moles) de pó de estanho (-325 mesh) e 242 g (2,00 moles) de brometo de alila. A mistura foi agitada e lentamente aquecida para refluxo - um exoterma significante e evolução de gás foi observada a 60° C. A suspensão cinza foi agitada em refluxo por três dias, tempo durante o qual a mistura de reação ficou de cor laranja/marrom. O calor foi removido e a mistura foi deixada esfriar para temperatura ambiente. A reação foi neutralizada para pH = 7 através da adição de aproximadamente 400 ml de solução aquosa de NaOH 5M. A suspensão foi filtrada para remover sólidos e a solução amarela foi descolorida com tratamentos múltiplos de carbono ativado. O carbono ativado foi removido através de filtragem e o solvente foi removido através de evaporação giratória para isolar um xarope branco. O rendimento típico foi 320 g. ^{1}H RMN (300 MHz, D_2O, ppm): 2,33-2,39 (m, 2H), 3,55-3,89 (m, 6H), 5,14-5,23 (m, 2H), 5,89 (m, 1H). O xarope foi usado sem purificação adicional.

Exemplo 10

Bis-1,3:2,4-(5',6',7',8'-tetraidro-2-naftaldeidobenzilideno) 1-Alil Xilitol

Uma panela de reação de dois litros, equipada com um agitador e entrada de nitrogênio, foi carregada com 144 g (0,75 mol) de xarope de 1-alil xilitol (produto do exemplo 9), 300 mL de água e 100 mL de HCl (12N) concentrado. A mistura foi agitada até que o 1-alil xilitol tivesse dissolvido

completamente. 240 g (1,50 mol) de 5',6',7',8'-tetraidro-2-naftaldeído em 400 mL de metanol foram adicionados ao recipiente de reação. A solução foi agitada por dois dias, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado branco se formou. O pó foi isolado através de filtragem e lavado com 250 ml de solução aquosa de NaOH 1N. O pó foi suspenso em água e neutralizado mais para pH = 8 com uma pequena quantidade de NaOH. A suspensão foi aquecida até fervura, então filtrada. O pó branco foi lavado com 7 x 500 ml de água fervente. O pó lavado seco da noite para o dia. O pó foi então agitado em 0,5 litro de cicloexano, aquecido até ferver, filtrado e lavado com 2 x 250 ml de cicloexano fervente. O pó branco isolado foi então seco em um forno a vácuo, para dar 47,8 g de produto, p.f. 210-212° C. A pureza era 99%, com base em GC-MS. ^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 1,72 (m, 8H), 2,36-2,51 (t, 2H), 2,71 (m, 8H), 3,54-4,03 (m, 6H), 4,76-4,80 (t, 1H), 5,07-5,17 (q, 2H), 5,56-5,77 (d, 2H), 5,80-5,90 (m, 1H), 7,02-7,06 (m, 2H), 7,11-7,17 (m, 4H).

Exemplos 11, 12

Uma variedade de alil DBXs foi sintetizada usando o procedimento similar àquele descrito no Exemplo 2. As estruturas dos exemplos 10 e 11 são mostradas na Tabela 1. Todos os derivados tinham RMN de acordo com as estruturas indicadas e purezas de pelo menos 95%, com base em GC-MS.

Exemplo 13

Bis-1,3:2,4-(3',4'-Dimetilbenzilideno) 1-Propil Xilitol

58 g (0,3 mol) de xarope de alil xilitol (Exemplo 8) foram dissolvidos em 60 ml de água. Cerca de 0,6 g de platina (5% em peso de carbono ativado) foi adicionado e a mistura foi hidrogenada em temperatura ambiente com pressão de hidrogênio a 413,69 kPa (60 psi). A reação foi parada até que nenhuma queda na pressão de hidrogênio fosse observada. O sólido foi filtrado. O grupo alila da solução foi completamente transformado em grupo propila baseado em RMN. 100 g (0,6 mol) de 3,4-dimetil benzaldeído, 500 ml de etanol e 50 mL de HCl concentrado (12N) foram adicionados à solução de açúcar. A solução transparente foi agitada em temperatura ambiente da

noite para o dia, tempo durante o qual uma quantidade significante do precipitado branco se formou. O pó foi isolado através de filtragem e lavado com 100 ml de solução aquosa de NaOH 1M. O pó foi suspenso em água e neutralizado mais para pH = 7 com uma pequena quantidade de NaOH. A suspensão foi aquecida até ferver, então filtrada. O pó branco foi lavado com 7 x 500 ml de água fervente. O pó lavado foi seco da noite para o dia. O pó foi então agitado em 500 mL de cicloexano, aquecido até ferver, filtrado e lavado com 2 x 250 ml de cicloexano fervente. O pó branco isolado foi lavado com metanol, seco em um forno a vácuo para dar 21 g de produto, p.f. 255-257° C. A pureza estava acima de 98%, com base em GC-MS. ^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 0,89-0,93 (t, 3H), 1,30-1,50 (m, 2H), 1,50-1,70 (m, 2H), 2,22 (12H), 3,50-4,05 (m, 6H), 4,78 (1H), 5,56-5,59 (d, 2H), 7,14-7,21 (m, 6H).

Exemplo 14

Bis-1,3:2,4-(3'-metil-4'-fluor-benzilideno) 1-Propil Sorbitol

Cerca de 85 g (0,38 mol) de xarope de 1-alil sorbitol (produto do exemplo 1) foram dissolvidos em 85 ml de água, 0,8 g de platina (5% em peso em carbono ativado) foi adicionado e a mistura foi hidrogenada em temperatura ambiente com pressão de hidrogênio a 413,69 kPa (60 psi). A reação foi parada até nenhuma queda de pressão de hidrogênios ter sido observada. O sólido foi filtrado. O grupo alila da solução foi completamente transformado em grupo propila com base em RMN.

75 g (0,54 mol) de 3-metil-4-flúor benzaldeído, 500 ml de etanol e 56 mL de HCl concentrado (12N) foram adicionados à solução de açúcar. A solução transparente foi agitada em temperatura ambiente da noite para o dia, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado branco se formou. O pó foi isolado através de filtragem e lavado com 100 ml de solução aquosa de NaOH. O pó foi suspenso em água e neutralizado mais para pH = 7 com uma pequena quantidade de NaOH. A suspensão foi aquecida até ferver, então filtrada. O pó branco foi lavado com 7 x 500 ml de água fervente. O pó lavado seco da noite para o dia. O pó foi então agitado em 500 mL de cicloexano, aquecido até ferver, filtrado e lavado com 2 x 250 ml

de cicloexano fervente. O pó branco isolado foi lavado com metanol, seco em um forno a vácuo para dar 21 g de produto, p.f. 253° C. A pureza estava acima de 98%, com base em GC-MS. ^{1}H RMN (300 MHz, DMSO-d_6, ppm): 0,91-0,95 (t, 3H), 1,40-1,48 (m, 2H), 1,54-1,67 (m, 2H), 2,13-2,25 (6H), 3,42-4,05 (m, 7H), 4,40 (t, 1H), 4,82-4,84 (d, 1H), 5,60-5,62 (d, 2H), 7,11-7,16 (m, 2H), 7,30-7,37 (m, 4H).

Exemplo 15

Bis-1,3:2,4-(3',4'-Dimetilbenzilideno) 1'-Metil-2'-Propenil Sorbitol

Um frasco de fundo redondo três gargalos e dois litros, equipado com uma manta de aquecimento, agitador, entrada de nitrogênio e um condensador, foi carregado com 600 mL de etanol, 100 mL de água, 126 g (0,70 mol) de D-glicose, 84 g (0,7 mol) de pó de estanho (-100 mesh) e 131 g (0,97 mol) de brometo de crotila. A mistura foi agitada e lentamente aquecida para refluxo - um exoterma significante e evolução de gás foi observada a 60° C. A suspensão cinza foi então agitada em refluxo da noite para o dia, tempo durante o qual a mistura de reação ficou amarelo claro. Calor foi removido e a mistura foi deixada esfriar para temperatura ambiente. A reação foi filtrada e a solução foi agitada com 188 g (1,4 mol) de 3,4-dimetil benzaldeído da noite para o dia, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado se formou. O sólido amarelo foi isolado através de filtragem, lavado com metanol para dar um pó branco, p.f. 233-235° C. GC-MS e RMN indicaram o composto desejado como uma mistura de dois diastereômeros (2:1) de 1-metil-2-propenila.

Exemplo 16

Bis-1,3,2,4-Dibenzilideno 2',3'-Dibromopropil Sorbitol/Bis-1,3,2,4-Dibenzilideno 2'-Bromo-3'-Hidroxipropil Sorbitol

Uma solução aquosa de 90 g de xarope de alil sorbitol (Exemplo 1) em 110 g de metanol foi titrada com bromo até uma solução amarelo claro. Pequena quantidade de $NaHSO_3$ foi adicionada para dar uma solução incolor. 1,9 g de monoidrato de ácido p-toluenossulfônico foi adicionado. A solução transparente foi agitada da noite para o dia, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado branco se formou. O pó foi isola-

do através de filtragem e lavado com solução aquosa de NaOH 1M. O pó foi suspenso em água e neutralizado mais para pH = 7 com uma pequena quantidade de NaOH. A suspensão foi aquecida até ferver, então filtrada. O pó branco foi lavado com 7 x 50 ml de água fervente. O pó lavado seco da noite para o dia. O pó foi então agitado em 50 mL de cicloexano, aquecido até ferver, filtrado e lavado com 2 x 25 ml de cicloexano fervente. O produto foi seco em um forno a vácuo para dar 7,3 g de pó branco, p.f. 188-190° C. CG-MS e RMN indicaram uma mistura de bis-1,3:2,4-dibenzilideno 2',3'-dibromopropil sorbitol (90%) e bis-1,3:2,4-dibenzilideno 2'-bromo-3'-hidroxipropil sorbitol (10%).

Exemplo 17

Benzilideno/2,4-dimetilbenzilideno 1-Alil Sorbitol Assimétrico

Uma panela de reação de 2L, equipada com um agitador e entrada de nitrogênio, foi carregada com 111 g (0,50 mol) de xarope de 1-alil sorbitol (produto do Exemplo 1) em 280 ml de solução de metanol. 9,5 g de pTSA, 53 g (0,5 mol) de benzaldeído e 67 g (0,50 mol) de 2,4-dimetilbenzaldeído foram adicionados ao recipiente de reação. A solução transparente foi agitada por 48 horas, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado branco se formou. O pó foi isolado através de filtragem e lavado com 250 ml de solução aquosa de NaOH 1M. O pó foi suspenso em água e neutralizado mais para pH = 7 com uma pequena quantidade de NaOH. A suspensão foi aquecida até ferver, então filtrada. O pó branco foi lavado com 7 x 500 ml de água fervente. O pó lavado seco da noite para o dia. O pó foi então agitado em 500 mL de cicloexano, aquecido até ferver, filtrado e lavado com 2 x 50 ml de cicloexano fervente. O pó branco isolado foi seco em um forno a vácuo para dar 38,4 g de produto, p.f. 234-236° C. Análises padrão do material indicaram que ele consistia em uma mistura de 1,3-O-(benzilideno):2,4-O-(2,4-dimetilbenzilideno) 1-alil sorbitol e 1,3-O-(2,4-dimetilbenzilideno):2,4-O-benzilideno 1-alil sorbitol (85%), 1,3:2,4-bis(benzilideno) 1-alil sorbitol (5%) e 1,3:2,4-bis(2,4-dimetilbenzilideno) 1-alil sorbitol (10%).

Exemplo 18

Tri-1,3:2,4:5,6-benzilideno-1-Alil-Sorbitol

111 g (0,50 mol) de xarope de 1-alil sorbitol (produto do Exemplo 1) foram dissolvidos em 111 g de água. A solução foi misturada com 50 g de gelo. Com um banho de esfriamento, 90 mL de ácido sulfúrico 93% foram adicionados lentamente de modo que a temperatura ficasse abaixo de 20° C. 106 g (1,0 mol) de benzaldeído foram adicionados. A suspensão rosa escuro foi formada. A reação foi deixada descansar em temperatura ambiente da noite para o dia. O sólido amarelo resultante foi coletado através de filtragem, neutralizado com solução de NaOH 10%. O sólido foi lavado com água fervente, então esfriado com metanol para dar um sólido branco com p.f. de 216-218° C. Dois diastereômeros (diferente apenas no metano carbono ligado aos átomos de oxigênio nos carbonos 5 e 6 da porção alil sorbitol. O metano carbono pode estar ou na conformação R ou S) com razão de 24:76 detectada através de GC-MS. ^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, ppm): 2,34-2,45 (t, 2H), 3,95-4,52 (m, 7H), 5,10-5,20 (dd, 2H), 5,72 (s, 1H), 5,79 (s, 1H), 5,89 (s, 1H), 5,86-5,92 (m, 1H), 7,36-7,50 (m, 15H). ^{13}C RMN (125 MHz, DMSO-d_6, ppm): 34,2, 67,0, 69,6, 70,3, 73,3, 76,9, 77,6, 99,0, 99,1, 102,8, 109,3, 117,6, 126,0, 126,6, 128,0, 128,1, 128,2, 128,6, 128,7, 129,2, 134,0, 137,8, 138,2, 138,4.

Exemplo 19 Bis-1,3:2,4-(3'-bromo-4'-etilbenzilideno)-1-Alil-Sorbitol/ Mono 2,4-(3'-bromo-4'-etilbenzilideno)-1-Alil Sorbitol

Um frasco de 3 gargalos e um litro, equipado com um motor de agitação mecânico, rolha de vidro e entrada para gás, foi purgado com argônio por 10 minutos. A este recipiente foram adicionados 335,2 mL de solução metanólica 0,4M de 1-alil sorbitol (30,07 g, 134,1 mmoles) (produto do exemplo 1) e 60,00 g (281,6 mmoles) de 3-bromo-4-etilbenzaldeído. Após agitar os reagentes por 10 minutos, 42 mL de HCl (12M) foram adicionados para catalisar a reação. Dentro de dois minutos seguindo a adição de HCl, formação de um precipitado aconteceu e a solução começou a tomar um tom rosado. Após 3 h de reação, a tinta rosada tinha dissipado bastante e a quantidade de sólidos rosados-brancos tinha aumentado. Os conteúdos foram agitados rapidamente e o progresso da reação foi monitorado através

de GC/NS a cada 8-12 horas. Após 48 horas, tempo durante o qual uma quantidade significante de precipitado esbranquiçado tinha se formado, a reação foi extinta com 54,00 g (962,5 mmoles) de hidróxido de potássio [pré-dissolvido em D.I. H_2O], deste modo, dando à mistura um pH final de 12-13. Os sólidos brutos foram isolados através de filtragem a vácuo em funil Buchner e lavados com 800 ml de H_2O D.I. fervente. Para remover açúcar não-reagido, o material foi seco da noite para o dia, moído para um pó fino e suspenso em 1000 mL de H_2O D.I. A mistura em forma de pasta foi trazida para uma fervura e agitada por 30 minutos. Os sólidos foram capturados via filtragem em funil Buchner e lavados mais com H_2O D.I. fervente (3 x 1000 mL). Para remover aldeído residual, o procedimento acima mencionado foi repetido utilizando metanol fervente como solvente de lavagem. Após secagem da noite para o dia, GC/MS do material sólido mostrou uma mistura de mono:di benzilideno sorbitóis [36,85 g; 44,5% de rendimento bruto]. Para separar esta mistura, o sólido bruto, branco, foi moído para um pó fino, agitado em uma mistura de solvente 50:50 fervente (CH_3OH: H_2O D.I.) por 1 h, filtrada quente através de filtragem em funil Buchner e seca a vácuo para dar 27,99 g de um pó branco, macio [33,8% de rendimento isolado do DBS]. Exame analítico revelou este material ser **(19a) Bis-1,3, 2,4-(3'-bromo-4'-etilbenzilideno)-1-alilsorbitol** [vide abaixo]. Quando sob descanso da noite para o dia, precipitado branco foi observado no solvente de lavagem utilizado durante a purificação final do DBS [50:50; CH3OH : H2O D.I.]. O precipitado foi isolado através de filtragem a vácuo em funil Buchner e seco a vácuo para dar 7,48 g de um sólido branco [MBS]. Análise analítica elucidou este material como **(19b) Mono 2,4-(3'-bromo-4'-etilbenzilideno)-1-alilsorbitol** [vide abaixo].

(19a) Resultados analíticos encontrados para **Bis-1,3, 2,4-(3'-bromo-4'-etilbenzilideno)-1-alilsorbitol** [$C_{27}H_{32}O_6Br_2$]: O pó branco isolado foi seco em um forno a vácuo (<10^{-1} mmHg) a 90° c por 18 h para dar 27,99 g de um pó branco, macio, p.f. 268,2-268,6° C [sob argônio]. A pureza era >98,3% com base em GC-MS. ^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d_6, δ ppm): 1,15 (dt, 6H, -CH2CH_3); 2,42 (tdd, 2H - metileno alílico); 2,70 (dq, 4H, C$\underline{H_2}$ CH_3);

3,44 (b, m, 1 H); 3,61 (b, dq, 1 H); 3,74 (b, m, 1 H); 3,84 (b, d, 2H); 4,10 (b, m, 2H); 4,43 (t, 1H, 2° -OH); 4,90 (d, 1H, 1° -OH); 5,14 (b, qm, 2H, -CH=C**H**$_2$); 5,63 (s, 1H, acetal); 5,67 (s, 1H, acetal) 5,88 (m, 1H, **C**H=CH$_2$); 7,38 (b, m, 4H, aromático); 7,58 (b, s, 1 H, aromático) 7,62 (b, d, 1H, aromático). ^{13}C RMN (500 MHz, DMSO-d$_6$, δ ppm): 14,25 (-CH2**C**H3); 28,50 (-**C**H$_2$CH$_3$); 34,29 (-alílico); 62,60; 67,73; 68,86; 70:84; 77,03; 77,53; 97,83 (acetal); 97,94 (acetal); 117,49 (-CH=**C**H2); 122,81; 122,88; 125,64; 125,78; 129,49; 129,62; 129,72; 129,89; 134,13 (-**C**H=CH2); 138,33; 138,45; 142,91; 142,97,

(19b) Resultados analíticos encontrados para **Mono-2, 4-(3'-bromo-4'-etilbenzilideno)-1-alilsorbitol** [$C_{18}H_{25}O_6Br$]: O pó branco isolado foi seco em um forno a vácuo (<10^{-1} mm Hg) a 70°C por 18h para dar 7,58 9 de um pó branco, macio, p.f. 199,8-200,5°C [sob argônio]. A pureza era >96% [continha < 4% de DBS], com base em GC-MS. ^{1}H RMN (500 MHz, DMSO-d$_6$, δ ppm): 1,16 (t, 3H, -CH2C**H**$_3$); 2,10 (m, 1 H, - metileno alílico); 2,40 (b, m, 1H, - metileno alílico); 2,70 (q, 2H, -C**H**$_2$CH$_3$); 3,41 (m, 1 H); 3,47 (b, d, 1H); 3,57 (b, m, 1H); 3,62 (b, d, 1H); 3,74 (b, dm, 2H); 3,88 (b, d, 1H); 4,34 (d, 1H, 1° -OH); 4,40 (t, 1H, 2° -OH); 4,70 (d, 1H, 1° -OH); 4,78 (d, 1H, 1° -OH); 5,03 (b, m, 2H, -CH=C**H**$_2$); 5,50 (s, 1 H, acetal); 5,91 (b, m, 1 H, C**H**=CH$_2$); 7,36 (b, m, 2H, aromático); 7,67 (b, d, 1 H, aromático). ^{13}C RMN (500 MHz, DMSO-d$_6$, δ ppm): 14,26 (-CH$_2$**C**H$_3$); 28,49 (-**C**H$_2$CH$_3$); 37,89 (alílico); 60,51; 62,70; 67,15; 69,15; 79,54; 82,33; 98,84 (acetal); 116,33 (CH=**C**H2); 122,8; 125,99; 129,42; 130,10; 135,92 (-**C**H=CH$_2$); 138,56; 142,87.

Exemplo 20

Mistura de Bis-1,3:2,4-(4'-etilbenzilideno) 1-Alil Sorbitol, Ácido 12-Hidróxi Esteárico e Na de Ácido Lauril Sulfúrico

Em um frasco de um gargalo 250 ml limpo com uma barra de agitação foram carregados 9,50 g de Bis-1,3:2,4-(4'-etilbenzilideno) 1-Alil Sorbitol (Exemplo 2), 0,250 g de ácido 12-hidróxi esteárico, 0,250 g de Na de ácido lauril sulfúrico e 60 g de metanol. A mistura foi aquecida para refluxo por uma hora com agitação. A reação foi deixada esfriar para temperatura ambiente. O metanol foi evaporado com rotor, então seco em um forno a

vácuo a 80° C por 2 horas para dar 9,62 g de produto como um sólido branco. P.F. 203-204° C.

Exemplo 21

Bis-1,3:2,4-(3',4'-dimetilbenzilideno) 1-Metil Sorbitol

2,3,4,6-Tetra-O-benzil-D-glucono-1,5-lactona (21a)

27 g de 2,3,4,6-tetra-O-benzil-D-glicopiranose (50 mmoles) foram dissolvidos em 153 mL de DMSO para formar uma solução transparente. 102 mL de anidrido acético foram adicionados em gotas. A solução transparente resultante foi deixada agitar em temperatura ambiente da noite para o dia. Após 17 horas, GC-MS mostrou que a lactona tinha sumido e um novo composto foi observado. A solução amarela foi vertida em 600 mL de água e sal em um funil de separação da noite para o dia. O óleo precipitado foi passado por uma coluna de sílica-gel, eluída primeiro com cicloexano, então gradualmente aumentando a polaridade através da adição de acetona até que o eluente final fosse cicloexano:acetona = 2:1. As porções apropriadas foram coletadas e evaporadas para dar um xarope pálido. 25,2 g, rendimento 94%. IR (v cm^{-1}) 2867, 1752.

3,4,5,7-Tetra-O-benzil-1-desóxi-D-glico-heptulopiranose (21b)

18 g (33 mmoles) de **21a** foram dissolvidos em 200 mL de THF anidro sob nitrogênio. Esfriados para -78° C. 45 mL de MeLi (1,6 M, 72 mmoles) foram adicionados através de uma seringa. Após 1 hora a -78° C, a reação foi extinta por uma solução de 7 g de NH_4Cl em 200 mL de H_2O. TLC não mostrou nenhum material de partida restante, enquanto um novo ponto correspondendo ao produto apareceu. A mistura foi extraída por 3 x 150 mL de acetato de etila, lavada com salmoura, seca em Na_2SO_4. Após evaporação, um óleo amarelo pálido espesso foi obtido, o qual foi transformado em um sólido branco (17,6 g, 95% de rendimento) com um ponto de fusão de 92-93° C. 300 MHz ^1H RMN ($CDCl_3$) δ 1,41 (s, 3H, CH_3); 2,58 (s, 1H, OH); 32,35-3,38 (d, 1H); 3,65-3,71 (m, 3H), 3,93-3,99 (m, 2H); 4,50-4,95 (m, 8H, 4-CH2), 7,14-7,36 (m, 20H). ^{13}C RMN ($CDCl_3$) δ: 26,59, 68,81, 71,55, 73,42, 74,85, 75,58, 75,68, 78,42, 83,18, 83,63, 97,63, 127,58, 127,65, 127,74, 127,82, 127,84, 127,91, 128,28, 128,32, 128,36, 128,41, 137,87, 138,21,

138,25, 138,64.

1,3,4,5-Tetracis-benzilóxi-heptano-2,6-diol (21c+21c')

A uma solução transparente de 5,54 g (10 mmoles) de **21b** em 60 mL de THF, 0,5 g (12,5 mmoles) de $LiAlH_4$ 95% foi adicionado. A mistura foi deixada agitar sob um banho frio por 4 horas. TLC mostrou que todos os materiais de partida tinham desaparecido com dois novos pontos muito próximos aparecendo. A reação foi cuidadosamente extinta com HCl22N, então extraída com acetato de etila. A fase orgânica combinada foi lavada com $NaHCO_3$ aquoso, então salmoura e seca em sulfato de sódio. Um xarope incolor (5,5 g, 99% de rendimento) foi obtido após solvente ser evaporado. A razão de 1,048-1,069 ppm (dupleto, 21c): 1,170-1,191 ppm (dupleto, 21c') era 45%:55%, com base em RMN.

Heptano-1,2,3,4,5,6-hexaol (21d+21d')

A uma solução de 2,4 g (4,3 mmoles) de **21c** em 100 mL de etanol, 0,6 g de Pd-C 5% foi adicionado. A mistura foi hidrogenada em pressão de hidrogênio inicial a 427,47 kPa (62 psi). Após 6 horas, o catalisador foi filtrado e lavado com metanol-água. A solução combinada foi evaporada para dar um sólido branco. 0,80 g, rendimento: 95%. 300 MHz. ^1H RMN (D_2O) δ: 1,186-1,237 (dois dupletos, 3H), 3,537-3,988 (m, 7H).

Bis-1,3:2,4-(3',4'-dimetilbenzilideno) 1-Metil Sorbitol (21)

A uma solução de 4,65 g (24 mmoles) de **21d+21d'** em 100 mL de ácido acético foram adicionados 4,77 g (36 mmoles) de 3,4-dimetil benzaldeído. A mistura foi deixada agitar em temperatura ambiente da noite para o dia. O gel resultante foi neutralizado por KOH-H_2O. O sólido branco (4,2 g) foi coletado através de filtragem e suspenso em água fervente. A suspensão foi filtrada quente e o sólido foi lavado com 7 x 100 ml de água fervente. O sólido foi então suspenso em 50 mL de metanol fervente e filtrado novamente. 2,30 g de sólido branco, seco, foram obtidos com rendimento de 25%. GC-MS mostrou que a pureza era 98,3%. Ponto de fusão: 259-261° C. 300 MHz ^1H RMN (DMSO-d_6) δ: 1,23-1,25 (dupleto, 3H), 2,21-2,23 (m, 12H), 3,40-4,80 (m, 9H), 5,55-5,59 (dupleto, 2H), 7,10-7,22 (m, 6H).

Exemplo 22

As composições contendo vários níveis de acetal dos exemplos 2-21, co-aditivos (0,05% em peso de Irganox 1010, 0,1% em peso de Irgafos 168 e 0,08% em peso de estearato de cálcio) e homopolímero de polipropileno de equilíbrio ou o copolímero aleatório de polipropileno (3% de teor de etileno) foram misturados a seco em um misturador mecânico, extrudados através de um extrusor de eixo único a 240° C e peletizados. As placas foram preparadas (1,27 mm de espessura) através de moldagem com injeção dos péletes a 220° C.

Tc e nebulosidade foram medidos, e os resultados são descritos na Tabela 2. Millad 3988® é uma marca registrada da Milliken and Company de Spartanburg, Carolina do Sul. Millad 3988® é um produto de agente de clarificação comercialmente distribuído que emprega bis(3,4-dimetilbenzilideno sorbitol)("DMDBS"), conforme mostrado e descrito na Patente U.S. N° 5.049.605.

TABELA 2. Porcentagem de Medições de Nebulosidade para Vários Compostos

Polímero	Exemplo	Concentração (ppm)	Tc (°C)	Nebulosidade (%)
RCP PP	(Controle)	-	101,2	44,3
RCP PF	Millad 3988®	2500	113,6	7,2
RCP PP	2	6000	115,1	4,9
RCP PP	3	3500	109,4	8,8
RCP PP	4	5000	113,1	10,5
RCP PP	5	5000	107,8	17,2
RCP PP	6	2000	105,2	23,3
RCP PP	8	5000	109,0	8,9
RCP PP	10	5000	109,6	11,3
RCP PP	11	5000	111,9	21,8
RCP PP	12	5000	110,8	19,9
RCP PP	13	5000	109,5	8,4
RCP PP	14	5000	111,5	5,6
RCP PP	15	5000	105,8	8,8
RCP PP	16	3000	107,0	18,9
RCP PP	19a	5000	113,1	6,5
RCP PP	19b	5000	110,6	17,3

Polímero	Exemplo	Concentração (ppm)	Tc (°C)	Nebulosidade (%)
RCP PP	20	5000	114,6	5,7
RCP PP	21	2500	109,2	23,6
PP	(Controle)	-	116,6	58,1
PP	Millad 3988®	2500	124,0	11,7
PP	2	5000	125,2	7,5

Em algumas aplicações da invenção, a composição de agente de nucleação pode ser adicionada à resina de polímero em uma concentração de a partir de cerca de 0,005 a cerca de 3 por cento em peso. Em outras aplicações, uma concentração entre cerca de 0,01 e cerca de 1 por cento em peso pode ser empregada. Em outras aplicações, uma concentração entre cerca de 0,025 e cerca de 0,5 por cento em peso da composição é útil.

Concentrados de até 50 por cento em peso do agente de nucleação na resina podem ser preparados também para mistura com mais resina antes da moldagem. Tipicamente, concentrados contendo 33 por cento em peso ou menos do agente de nucleação na resina são usados comercialmente.

A resina pode ser extrudada uma segunda vez imediatamente antes de ser processada em um artigo acabado através de, por exemplo, moldagem por injeção, moldagem por sopro de extrusão, moldagem por sopro de injeção, moldagem por sopro de estiramento, moldagem por compressão, moldagem giratória, extrusão de perfil, extrusão de folha, formação térmica, extrusão de película e extrusão de película com orientação.

Formação de Gel e Teste

Géis sólidos foram produzidos compreendendo o derivado alditol substituído da invenção através de métodos simples, reconhecidos. Em particular, solventes orgânicos específicos foram combinados com os aditivos em certas concentrações e misturados completamente. A mistura resultante foi então aquecida para uma temperatura entre cerca de 77° C (170° F) e 149° C (300° F), conforme indicado abaixo, sob agitação por entre 5 e 120 minutos. A solução resultante foi então vertida em um molde para produzir um bastão de gel. Os solventes listados não pretendem ser exaustivos como para os tipos potenciais que podem ser utilizados para formar géis com os

derivados de alditol substituídos da invenção, e então são apenas listados como solventes preferidos para tais propósitos. Os exemplos abaixo foram analisados empiricamente e pelo toque para determinar se um gel realmente se formou e as propriedades de rigidez bem como quaisquer géis formados. Os resultados são descritos na **Tabela 3.**

Tabela 3: Dados de Amostra de Gel

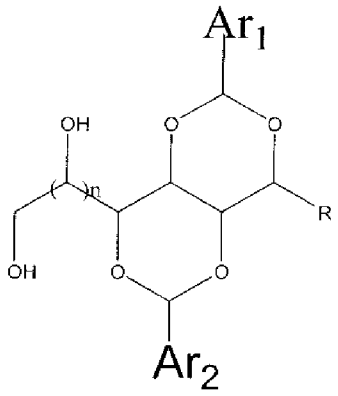
Número da Amostra	SOLVENTE	ADITIVO (No. do Exemplo acima)	Conc. de DBS (% em peso)	Formação de Gel (S/N)	Caráter do Gel (Duro/Mole)
1	1,2-Propanodiol	2	1	S	Duro
2	1,3-Propanodiol	2	1	S	Duro
3	2-Clorotolueno	2	1	S	Mole
4	Tolueno	2	1	S	Mole
5	Benzonitrila	2	1	S	Mole
6	1,2-Propanodiol	13	1	S	Duro
7	2-Clorotolueno	13	1	S	Duro
8	Benzonitrila	2	3	S	Duro
9	1,2-Propanodiol	2	3	S	Duro
10	1,3-Propanodiol	2	3	S	Duro
11	2-Clorotolueno	2	3	S	Mole
12	1,2-Propanodiol	13	3	S	Duro
13	2-Clorotolueno	13	3	S	Duro
14	1,2-Propanodiol	18	1	S	Duro
15	1,3-Propanodiol	18	1	S	Duro

Deste modo, os derivados de alditol substituídos da invenção provêem excelentes capacidades de geleificação para solventes, dependendo de sua concentração sem os solventes alvo.

É compreendido por um versado na técnica que a presente discussão é uma descrição de modalidades exemplares apenas e não é pretendida como limitante dos aspectos mais amplos da presente invenção, aspectos mais amplos que são concretizados nas construções exemplares. A invenção é mostrada a título de exemplo nas reivindicações apensas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula



em que:

n é 0, 1 ou 2;

Ar_1 e Ar_2 são independentemente selecionados de grupos contendo arila substituídos ou não-substituídos; e

R é selecionado do grupo consistindo em: alquenilas, alquilas, alcóxi, hidroxil alquilas e haletos de alquila,

em que as hidroxil alquilas são selecionadas do grupo consistindo em $-CH_2CH-X'''-CH_2OH$; e $-CH-OH-CH-OH-CH_2-OH$, em que X''' é um grupo haleto.

2. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que n = 0.

3. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que n = 1.

4. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que n = 2.

5. Composto de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que R compreende uma alila.

6. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R compreende uma propila.

7. Composição contendo poliolefina, caracterizada pelo fato de que compreende o composto como definido na reivindicação 1.

8. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito R é selecionado de um dos que seguem:

-CH_3; -CH_2CH_3;

-$CH_2CH_2CH_3$; -$CH_2CH_2CH_2CH_3$;

-$CH_2CH{=}CH_2$; -$CH(CH_3)CH{=}CH_2$;

-CH_2CH-X-CH_2-X' ; -CH_2CH-X"-CH_2-CH_3 ;

-CH_2CH-X"-CH_2OH; -CH-OH-CH-OH-CH_2-OH; e

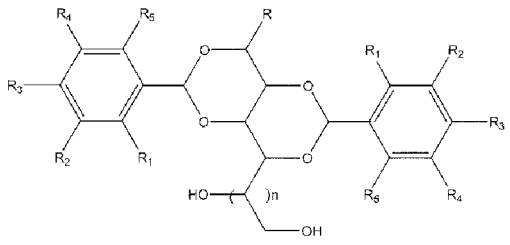
onde X, X', X" e X'" são independentemente selecionados de grupos haleto.

9. Composto de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que Ar_1 e Ar_2 são independentemente selecionados do grupo de benzaldeídos substituídos incluindo: benzaldeído, 4-etilbenzaldeído, 4-isobutilbenzaldeído, 4-flúor-3-metilbenzaldeído, 5,6,7,8-tetraidro-2-naftaldeído, 3-metilbenzaldeído, 4-propilbenzaldeído, 4-butilbenzaldeído, 4-metoxibenzaldeído, 3-clorobenzaldeído, 3,4-dimetilbenzaldeído, 3,5-difluorbenzaldeído, 3-fluorbenzaldeído, 4-fluorbenzaldeído, 3-bromo-4-fluorbenzaldeído, 3-metil-4-metoxibenzaldeído, 2,4,5-trimetilbenzaldeído, 4-cloro-3-fluorbenzaldeído, 4-metilbenzaldeído, 3-bromobenzaldeído, 4-metoxibenzaldeído, 3,4-diclorobenzaldeído, 4-flúor-3,5-dimetilbenzaldeído, 2,4-dimetilbenzaldeído, 4-bromobenzaldeído, 3-etoxibenzaldeído, 4-aliloxibenzaldeído, 3,5-dimetilbenzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 3-metoxibenzaldeído, 4-(trifluormetil)benzaldeído, 2-naftaldeído, 4-isopropilbenzaldeído, 3,4-dietoxibenzaldeído, 3-bromo-4-etoxibenzaldeído, piperonal, 3,4-dimetoxibenzaldeído, 4-carboxibenzaldeído, 3-hex-1-inilbenzaldeído e 2-clorobenzaldeído.

10. Composto de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os ditos Ar_1 e Ar_2 são ambos 4-propilbenzaldeído.

11. Artigo de poliolefina formado ou moldado, caracterizado pelo fato de que compreende o composto como definido na reivindicação 1.

12. Composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que apresenta a fórmula



em que:

n é 1;

R é um grupo alquenila ou alquila;

R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 são, cada um, independentemente selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, alquilas, alquinilas, alcóxi, carbóxi, halogênios e fenilas.

13. Composto de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dito R é selecionado de um dos que seguem:

$-CH_3$; $-CH_2CH_3$;

$-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$;

$-CH_2CH=CH_2$; $-CH(CH_3)CH=CH_2$.

14. Composto de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que R compreende:

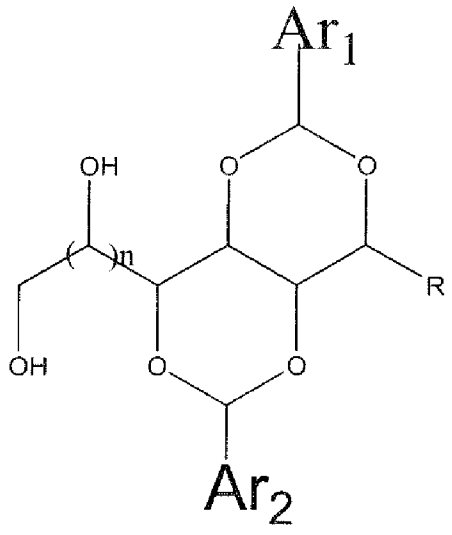
$--CH_2CH=CH_2$.

15. Composto de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que R compreende:

$-CH_2CH_2CH_3$.

16. Composto de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que um dos ditos R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 compreende uma alquila.

17. Método de provisão de uma composição de poliolefina nucleada ou clarificada, caracterizado pelo fato de que compreende em parte combinar com a dita composição de poliolefina um composto, o dito composto tendo a estrutura:



em que:

n é 0, 1 ou 2;

Ar_1 e Ar_2 são independentemente selecionados de grupos contendo arila substituídos ou não-substituídos; e

R é selecionado do grupo consistindo em: alquenilas, alquilas, alcóxi, hidróxi alquilas e haletos de alquila.

18. Método de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o dito R é selecionado de um dos que seguem:

$-CH_3$; $-CH_2CH_3$;

$-CH_2CH_2CH_3$; $-CH_2CH_2CH_2CH_3$;

$-CH_2CH{=}CH_2$; $-CH(CH_3)CH{=}CH_2$.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTO, COMPOSIÇÃO CONTENDO POLIOLEFINA, MÉTODO DE PROVISÃO DA MESMA E ARTIGO DE POLIOLEFINA".**

A presente invenção refere-se a uma composição baseada em acetal útil como um agente de nucleação, geleificação, espessamento ou clarificação é descrita. A composição pode ser sintetizada ou provida em muitas formas diferentes, incluindo diacetais multicarbono formados de carboidratos. Uma vez sintetizado, o composto pode ser empregado como um aditivo em uma composição plástica, tal como (por exemplo) um copolímero de polipropileno. Co-aditivos podem ser também empregados. Várias estruturas arila podem residir na estrutura principal da cadeia hidrocarbono. Uma estrutura de tal composição baseada em acetal é um sorbitol modificado com um ou mais grupos arila e pelo menos um grupo substituído em um carbono terminal na cadeia.