



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 581**

51 Int. Cl.:
C07C 43/315 (2006.01)
C08G 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01810115 .4**
96 Fecha de presentación : **06.02.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1125908**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.08.2001**

54 Título: **Nuevos compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales, su proceso de preparación y su aplicación.**

30 Prioridad: **07.02.2000 FR 00 01483**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

73 Titular/es:
Clariant Specialty Fine Chemicals (France)
70 avenue du Général de Gaulle
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es: **Wilhelm, Didier y**
Esmard, Florence

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 307 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 307 581 T3

DESCRIPCIÓN

Nuevos compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales, su proceso de preparación y su aplicación.

5 La presente invención se relaciona con nuevos compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales, su proceso de preparación y su aplicación.

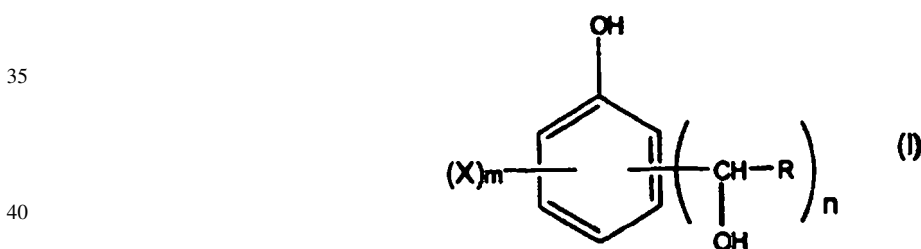
10 El beneficio de los nuevos compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales es doble. Primero que todo, se pueden obtener nuevos compuestos fenólicos con una función aldehído protectora, que pueden ser utilizados como intermediarios de la síntesis. Luego, se pueden preparar entrelazadores de tipo fenólico, pero con la ventaja de que ellos no liberan formaldehído durante su síntesis o su utilización. Con el propósito de tener una idea del beneficio de tales entrelazadores, se puede hacer referencia al artículo general sobre resinas fenólicas, anticipado en la enciclopedia de Kirk-Othmer, vol. 18, 4ª edición, Wiley Interscience, 1996, páginas 603 - 644.

15 WO 97/11119 divulga derivados de N-1,2,2-trihidrocarbiloetileno de ciertos compuestos amino, que comprende al producto de reacción de:

- 20 (i) un compuesto amino que tiene al menos dos grupos =NH, seleccionados del grupo que consiste de amino-1,3,5-triazinas, glicolurilos y oligómeros de los mismos,
- (ii) un 2,2-dihidrocarbilo etanal y
- (iii) un hidrocarbilo.

25 Estos derivados son particularmente adecuados para uso como agentes de entrelazamiento para la gran variedad de materiales funcionales utilizables en sistemas tradicionales entrelazados amina-formaldehído, y cuyos derivados no liberan formaldehído como subproducto volátil durante el curado.

30 Un objeto de la presente invención son por lo tanto los nuevos compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula (I)



45 en la cual

R es un grupo dialcoximetilo con entre 3 y 17 átomos de carbono, un grupo 1,3-dioxolan-2-ilo opcionalmente sustituido sobre los picos 4 y/o 5 por uno o más grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo 1,3-dioxan-2-ilo opcionalmente sustituido sobre los picos 4 y/o 5 y/o 6 por uno o más grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono;

50 n tiene el valor 1, 2 ó 3 y el grupo o los grupos



están en posición orto y/o en posición para del grupo OH del ciclo;

m representa de 0 a 4-n y X representa hidroxilo, cloro, flúor, bromo, yodo o un grupo alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que contiene de 5 a 12 átomos de carbono y opcionalmente 1 ó 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno u oxígeno o carboxi o un grupo -CO-Y en el cual Y representa un radical alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 8 carbonos o amido o amino o un radical tiol, con la excepción del compuesto 1 descrito por J. Gardent y J. Likforman, Recent Results Cancer Res. 1966, 22, 23-26

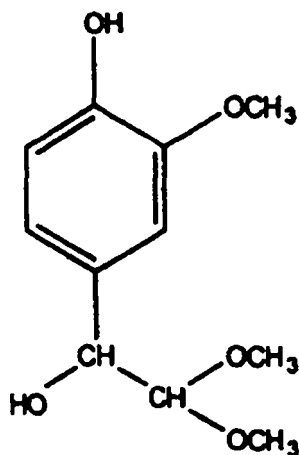
65

5

10

15

20



1

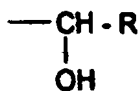
y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas.

Más particularmente, un objeto de la presente invención son los nuevos compuestos fenólicos derivados de los dialcoxietanales de fórmula (I) en los cuales:

R es un grupo dialcoximetilo que contiene de 3 a 10, en particular de 3 a 7 átomos de carbono, preferiblemente un grupo dimetoximetilo o un grupo dietoxietilo;

n tiene el valor 2 o preferiblemente 1, el grupo

35



estando en posición orto o en posición para del grupo OH del ciclo;

m representa 0 ó 1; y

X representa un grupo hidroxilo o un grupo halógeno tal como cloro o un grupo alquilo tal como metilo, etilo o tert-butilo, o un grupo alcoxi tal como metoxi o etoxi, o un grupo carboxilo tal como carboxilato de metilo o carboxilato de etilo.

Se prefieren los compuestos fenólicos en donde

R es un grupo dialcoximetilo con entre 3 y 7 átomos de carbono,

n es 1 ó 2,

m es 0 ó 1, y

X es hidroxilo, cloro, metilo, etilo, t-butilo, metoxi, etoxi, carboxilato de metilo o carboxilato de etilo.

En una forma aún más particular, un objeto de la presente invención son los nuevos compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula general (I) y más particularmente los siguientes compuestos:

- 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

60

- 4-cloro-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

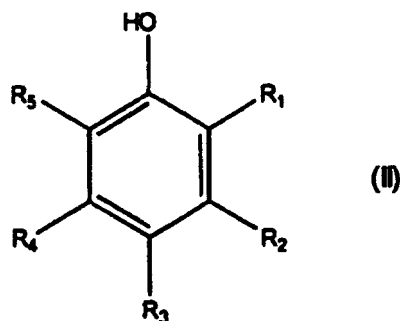
- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)4-metil-fenol

65

- 4-tert-butil-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

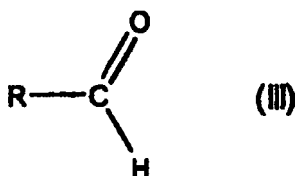
- 3-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)4-hidroxi-metil-benzoato.

Un objeto de la invención es también un proceso de preparación para compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas caracterizado por el hecho de que un fenol de fórmula (II)



20 en la cual R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 pueden ser hidrógeno o tienen el significado de X como se definió en la fórmula (I), con la condición de que al menos una de las posiciones orto o para del ciclo fenólico está sustituido por hidrógeno,

reaccione con un aldehído de fórmula (III)



en el cual R tiene el significado como se define en la fórmula (I).

35 En condiciones preferenciales de implementación de la invención, los compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales se preparan de la siguiente forma: se introducen de 0,1 a 10 moles de aldehído de fórmula (III) y de 0,1 a 2 moles de base dentro de un matraz por 1 mol de fenol de fórmula (II). Se pone a reaccionar todo a una temperatura dada durante un tiempo dado. Se obtiene una mezcla cruda de reacción de la cual se aíslan si se desea el producto o productos esperados.

40 En otras condiciones preferenciales de la invención, se introducen 0,1 a 5 moles de aldehído de fórmula III por 1 mol de fenol de fórmula II en presencia de 0,1 a 1 mol de base.

45 Aún en otras condiciones preferidas de la invención, la base necesaria para la catálisis de la reacción puede ser una amina terciaria tal como tributilamina o trietilamina o un hidróxido de metal alcalino tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, o un carbonato de metal alcalino tal como carbonato de sodio o carbonato de potasio.

50 En aún otras condiciones preferenciales de la invención, el aldehído de fórmula III puede ser dimetoxiacetaldehído, dietoxiacetaldehído, dibutoxiacetaldehído, 2-formil-1,3-dioxolano ó 5,5-dimetil 2-formil 1,3-dioxano.

55 Los compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas, objeto de la invención, pueden ser usados convenientemente como intermediarios de síntesis en farmacia o en farmacia en planta. Ellos pueden servir también para la preparación de resinas fenólicas sin formaldehído, en la preparación de entrelazadores sin formaldehído o diferentes sustratos tales como sustratos de celulosa, sustratos no tejidos, nylon, poliéster, vidrio.

60 Finalmente, un objeto de la presente invención es el uso de los compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula general (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas, ya sea como intermediarios de síntesis, o como intermediarios para la preparación de resinas fenólicas sin formaldehído, o como entrelazadores sin formaldehído con un sustrato que puede ser un sustrato de celulosa, un sustrato no tejido, de nylon, poliéster o vidrio.

Los siguientes ejemplos permitirán que la invención sea mejor entendida.

65 La Figura 1 representa la variación del módulo flexural elástico en relación con la temperatura.

ES 2 307 581 T3

Ejemplo 1

Se introducen dentro de un matraz de 1 L:

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

86,7 g (0,5 moles) de dimetoxietanal en solución acuosa al 60%

10 93,4 g (0,5 moles) de tributilamina.

Se calienta la mezcla de reacción a 50°C y se monitorea el curso de la reacción por medio de HPLC. Después de 24 horas de reacción, se enfría la mezcla a temperatura ambiente.

15 Se obtienen 665 g de una solución cruda que contiene al fenol en exceso, la tributilamina y una mezcla de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 2 y 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxietil)-fenol 3 con un rendimiento con relación al dimetoxietanal del 71% para el compuesto para 2 y del 27% para el compuesto orto 3, esto es, un rendimiento total del 98%.

20 Se puede llevar a cabo una purificación de la mezcla de reacción neutralizando al último con 990 g de una solución acuosa de carbonato de sodio al 20% (5 moles de carbonato de sodio). Se obtienen entonces 2 fases que son separadas.

La fase orgánica superior (90 g) está compuesta en más del 98% de tributilamina. La fase acuosa inferior (1547 g) es acidulada nuevamente por medio de 860 g de una solución acuosa de HCl al 20% hasta un pH 5-6.

25 El medio se decanta luego por sí solo. Se extrae luego esta fase acuosa acidulada 2 veces con 500 ml de metil tert-butil éter (MTBE). Se combinan luego las fases orgánicas obtenidas y se concentra al vacío para producir 445 g de una mezcla de los productos esperados 2 y 3 y fenol. Se elimina el fenol por destilación por medio de vacío forzado (5mm Hg a 50°C). La mezcla residual, que contiene menos de 5% de fenol, es luego recrystalizada a partir de una mezcla de isopropil éter/isopropanol.

30 Se filtra luego el precipitado obtenido, se lo lava con isopropil éter y se lo seca para producir 10,7 g (rendimiento de 10,2%) del compuesto para 2 esperado.

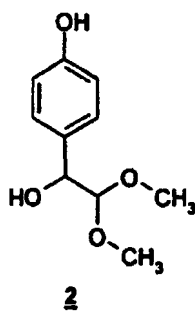
35 Un segundo chorro sobre los licores madre conduce en las mismas condiciones a 15,6 g adicionales (rendimiento del 15,8%) del compuesto para 2.

Los análisis por RMN de ¹H, RMN de ¹³C y espectrografía de masas están de acuerdo con el compuesto para 2 esperado.

40

45

50



Descripción del espectro del protón de 2

55

3,12 ppm (s; 3H; O-CH₃)

3,30 ppm (s; 3H; OCH₃)

60

4,19 ppm (d; J = 6,6 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)

4,33 ppm (dd; J = 4,3 Hz & J=6,3Hz; 1H; CH-OH)

5,15 ppm (d; J = 4,7 Hz; 1H; CH-OH)

65

6,87 ppm (sistema AB; JAB = 8, 6 Hz; 4H; 4Hφ)

9,31 ppm (s; 1H; φ-OH)

ES 2 307 581 T3

Descripción del espectro de carbono 13 de 2

53,9 ppm; (1 CH₃; OCH₃)

5 54,9 ppm; (1 CH₃; OCH₃)

72,6 ppm; (1 CH; CH-OH)

107,4 ppm; (1 CH; CH₄₀CH₃)₂)

10 114,5 ppm; (2 CH; 2CH φ en orto del C φ -OH)

128,5 ppm; (2 CH; 2CH φ en meta del C φ -OH)

15 132,2 ppm; (1 C φ ; C φ -CH)

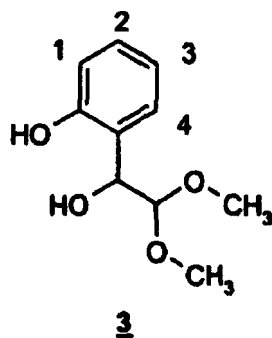
156,4 ppm; (C φ ; C φ -OH)

El punto de fusión de este compuesto para 2 es de 90,4°C.

20 Los licores madre restantes (198 g) consisten de una mezcla enriquecida en compuesto orto 3. Esta mezcla contiene 29,2% de compuesto para 2 y 14,5% de compuesto orto 3. El análisis de esta mezcla por medio de RMN de ¹H guarda conformidad con la presencia del compuesto orto 3.

25

30



35

40

Descripción del espectro del protón de 3

3,17 ppm (s; 3H; OCH₃)

45 3,30 ppm (s; 3H; OCH₃)

4,39 ppm (d; J = 5,9 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)

50 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 y H3)

55 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)

60

65

ES 2 307 581 T3

Descripción del 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 C q ; CH φ ; C3)
127,8 ppm; (1 CH & 1C q ; C $q\varphi$ -CH y CH φ en C2)
128,4 ppm; (1 CH; CH φ en C4)
154,6 ppm; (C q ; C $q\varphi$ -OH)

20 Ejemplo 2

Partiendo de:

- 1 mol de fenol
25 5 moles de dimetoxietanal acuoso al 60%
1 mol de carbonato de sodio diluido al 30% en agua

30 y calentando el medio de reacción durante 5 horas a 60°C, luego enfriándolo hasta temperatura ambiente, se obtiene una solución cruda que contiene 58,5% de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 2 y 5% de 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 3, esto es, un rendimiento total del 63,5% con relación al fenol introducido.

Ejemplo 3

35 Partiendo de:

- 5 moles de fenol
40 1 mol de dimetoxietanal acuoso al 60%
1 mol de carbonato de sodio al 100% en forma de tableta

45 y calentando el medio de reacción durante 2 horas a reflujo, se obtiene una solución cruda que contiene 35% de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 2 y 44% de 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 3, esto es, un rendimiento total del 79% con relación al dimetoxietanal introducido.

Ejemplo 4

50 Partiendo de:

- 1 mol de fenol
5 moles de dimetoxietanal acuoso al 60%
55 1 mol de carbonato de sodio al 100% en forma de tableta

y calentando el medio de reacción durante 3 horas a reflujo, se obtiene una solución cruda que contiene 54% de 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 2 con relación al fenol introducido.

60 Ejemplo 5

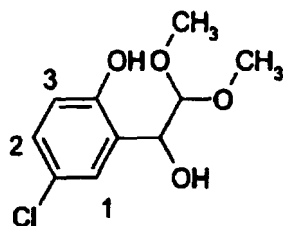
Se introducen en un matraz de 500 ml:

- 262,4 g (2 moles) de paraclorofenol
65 34,7 g (0.2 moles) de dimetoxietanal en solución acuosa al 60%
37,4 g (0.2 moles) de tributilamina.

ES 2 307 581 T3

Se eleva la temperatura de la mezcla de reacción a 60°C y se la deja reaccionar durante 14 horas a 60°C. Se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente y se añaden 404 g de carbonato de sodio acuoso al 20% y luego 100 ml de agua.

Se extrae la fase acuosa con 200 ml de MTBE, luego una segunda vez, con 100 ml de MTBE. Se neutraliza luego la fase acuosa a pH 5 por medio de una solución de HCl al 20% y se extrae luego con 200 ml y luego con 100 ml de MTBE. Se concentra luego la fase orgánica obtenida a presión reducida y se obtienen 318 g de una mezcla cruda de reacción. Se destila luego el clorofenol en exceso a presión reducida a partir de esta mezcla cruda de reacción. Se obtiene luego una nueva mezcla cruda de reacción que contiene 26% del 4-cloro-2-(1-hidroxi-2,2(dimetoxi-etil)-fenol 4 con relación al dimetoxietanal utilizado y al clorofenol residual. El compuesto 4 pudo ser purificado por medio de recristalización a partir de tolueno (rendimiento de la cristalización: 61%) y produce un sólido de color blanco que tiene las siguientes características:



4

Punto de fusión: 58°C

Descripción del espectro del protón 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)

Descripción del 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 in 3)
- 122,3 ppm; (1 Cq; Cqφ-Cl)
- 127,4 ppm; (1 CH; CHφ; C2)
- 128,0 ppm; (1 CH; CHφ; C1)
- 130,2 ppm; (1 Cq; Cqφ-CH)
- 153,5 ppm; (Cq; Cqφ-OH)

ES 2 307 581 T3

Ejemplo 6

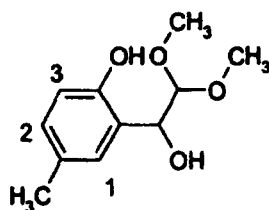
Se introducen en un matraz de 250 ml:

- 5 108 g (1 mol) de paracresol
34,7 g (0,2 moles) de dimetoxietanal en solución acuosa al 60%
10 37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

Se eleva la temperatura de la mezcla de reacción hasta 60°C y se la deja que reaccione durante 25 horas a 60°C. Se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente y se añaden 198,5 g de carbonato de sodio acuoso al 20%. Se elimina el sobrenadante de la fase orgánica que contiene la mayoría de la tributilamina. Se extrae luego la fase acuosa resultante con 2 veces 100 ml de MTBE. Se neutraliza luego la fase acuosa a pH 5 con una solución acuosa de HCl al 20%, luego se extrae con 100 ml de MTBE.

Después de concentración a presión reducida de la fase orgánica, se obtienen 117,5 g de una mezcla cruda de reacción que contiene 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-4-metil-fenol **5** con un rendimiento del 36% con relación al dimetoxietanal introducido y al paracresol en exceso.

Después de destilación a presión reducida del exceso de paracresol, se obtiene el compuesto **5** esperado con un rendimiento del 29% con relación al dimetoxietanal introducido.



sus características espectrales son las siguientes:

40 Descripción del espectro del protón de **5**

- 2,19 ppm (s; 3H; φ -CH₃)
3,18 ppm (s; 3H; OCH₃)
45 3,32 ppm (s; 3H; OCH₃)
4,39 ppm (d; J = 5,5 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
50 4,33 ppm (d; J = 5,9 Hz; 1H; CH-OH)
5,12 ppm (s ancho; 1H; CH-OH)
6,66 ppm (d; J = 8,2 Hz; 1H; H₃)
55 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)

65

ES 2 307 581 T3

Descripción del espectro de carbono 13 de 5

	20,3 ppm; (1 CH ₃ ; φCH ₃)
5	54,1 ppm; (2 CH ₃ ; OCH ₃)
	67,5 ppm; (1 CH; CH-OH)
	106,3 ppm; (1 CH; CH-(OCH ₃) ₂)
10	114,9 ppm; (1 CH; CHφ in C3)
	126,8 ppm; (1 Cq; Cqφ)
	127,4 ppm; (1 Cq; Cqφ)
15	128,1 ppm; (1 CH; CHφ; C2)
	128,7 ppm; (1 CH; CHφ; C1)
20	152,3 ppm; (Cq; Cqφ-OH)

Ejemplo 7

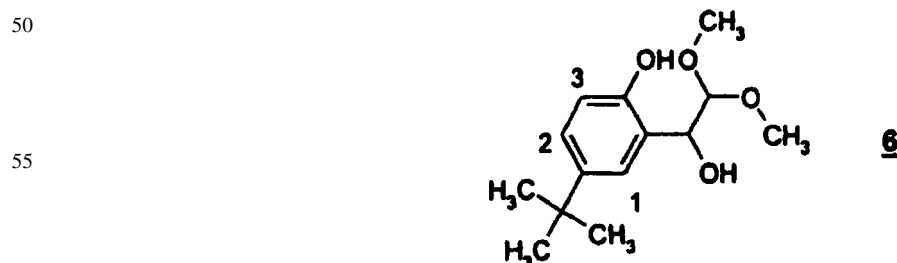
25 Se introducen en un matraz:
150 g (1 mol) de paratert-butilfenol
34,7 g (0,2 moles) de dimetoxietanal en solución acuosa al 60%
30 37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

Se eleva la temperatura de reacción hasta 60°C y se la deja para que reaccione durante 28 horas a 60°C.

35 Se obtiene una mezcla cruda de reacción que contiene 41% de 4-tertbutil-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol 6 con relación al dimetoxietanal introducido. Esta mezcla cruda de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y se añaden 1600 g de agua, luego 170 g de carbonato de sodio acuoso al 20%. Se extrae la fase acuosa 3 veces con 200 ml de MTBE, luego se neutraliza a pH 5 por medio de una solución acuosa de HCl al 20%.

40 Se extrae luego la fase acuosa con 500 ml de MTBE, siendo la fase orgánica resultante de esta, concentrada a presión reducida. Se obtienen luego 91,7 g de una mezcla cruda de reacción que contiene paratert-butilfenol en exceso y el producto 6 esperado.

45 Después de destilación a presión reducida del exceso de paratert-butilfenol, se obtiene el producto 6 esperado con un rendimiento del 34% con relación al dimetoxietanal introducido. Después de recristalización a partir de ciclohexano, Se obtiene el producto 6 esperado con un rendimiento del 28% con relación al dimetoxietanal introducido.



Sus características son las siguientes: Punto de fusión: 86°C

65

ES 2 307 581 T3

Descripción del espectro del protón de 6

	1,23 ppm (s; 9H; φ -(CH ₃) ₃)
5	3,17 ppm (s; 3H; OCH ₃)
	3,30 ppm (s; 3H; OCH ₃)
	4,39 ppm (d; J = 5,9 Hz; 1H; CH-(OCH ₃) ₂)
10	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)
15	7,07 ppm (dd; J = 7,8 Hz & J = 2,7 Hz; 1H; H2)
	7,28 ppm (d; J = 2,2 Hz; 1H; H1)
20	9,04 ppm (s; H; φ -OH)

Descripción del espectro del carbono 13 de 6

25	31,4 ppm; (3 CH ₃ ; φ -(CH ₃) ₃)
	33,7 ppm; (1 Cq; Cq Tbu)
	54,2 ppm; (2 CH ₃ ; OCH ₃)
30	67,8 ppm; (1 CH; CH-OH)
	106,3 ppm; (1 CH; CH-(OCH ₃) ₂)
	114,5 ppm; (1 CH; CH φ ; C3)
35	124,3 ppm; (1 CH; CH φ ; C2)
	125,0 ppm; (1 CH; CH φ ; C1)
40	126,7 ppm; (1 Cq; Cq φ -CH)
	140,5 ppm; (1 Cq; Cq φ)
	152,2 ppm; (Cq; Cq φ -OH)

45 Ejemplo 8

Se introducen en un matraz:

50 17,3 g (0,1 moles) de dimetoxietanal en una solución acuosa al 60%

125,4 g (1 mol) de guayacol

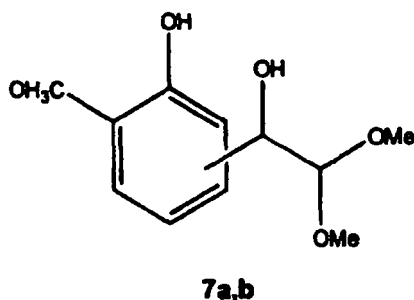
55 18,7 g (0,1 moles) de tributilamina.

Se calienta la mezcla a 60°C y se la deja reaccionar con agitación constante a esta temperatura durante 24 horas.

60 Después de enfriar, se obtienen 161 g de una mezcla cruda de reacción, que contiene en particular el exceso de guayacol, la tributilamina y los productos de condensación presentes en la forma de 2 isómeros, probablemente orto y para, del grupo hidroxilo del fenol en las proporciones 72/28.

65 Se concentran 65 g de esta mezcla cruda a presión reducida con el propósito de eliminar la mayor parte del agua, luego el exceso de guayacol y la tributilamina, para producir 7,6 g de un residuo aceitoso de color marrón enriquecido en los compuestos esperados que pueden ser luego analizados por CPG/acoplamiento de espectrometría de masas que producen el siguiente espectro:

ES 2 307 581 T3



1er (mayoría) isómero 7a:

15 MS/IE: 228 (M+)

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

20 2ndo (minoría) isómero 7b:

MS/IE: 228 (M+)

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

Ejemplo 9

30 Se introducen en un matraz:

35,1 g (0,2 moles) de dimetoxietanal en solución acuosa al 60%

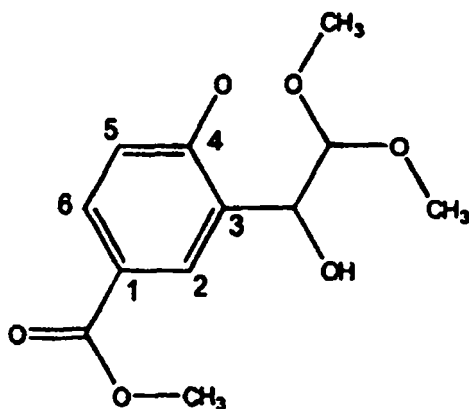
153,7 g (1 mol) de metil parahidroxibenzoato

35 37,4 g (0,2 moles) de tributilamina.

40 Se deja que la mezcla reaccione con agitación constante a 60°C durante 23 horas, luego durante 27 horas adicionales a 70-75°C.

Se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente, y se precipita el exceso de metil parahidroxibenzoato.

45 Después de filtración, se obtienen 92 g de un filtrado coloreado de color marrón, enriquecido en 3-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-4-hidroxi-metilbenzoato 8, cuyas características espectrales son las siguientes:



65 **8**

ES 2 307 581 T3

Descripción del espectro del protón

	3,19 ppm (s; 3H; O-CH ₃)
5	3,30 ppm (s; 3H; O-CH ₃)
	3,78 ppm (s; 3H; COOCH ₃)
	4,37 ppm (d; J = 5,1 Hz; 1H; CH-(OCH ₃) ₂)
10	4,9 ppm (d; J = 5,5 Hz; 1H; CH-OH)
	6,84 ppm (d; J = 8,6 Hz; 1H; H ₅)
	7,69 ppm (dd; J = 8,4 Hz & J = 2,2 Hz; 1H; H ₆)
15	7,94 ppm (d; J = 2Hz; 1H; H ₂)

Descripción del espectro de carbono 13

20	51,6 ppm; (1 CH ₃ ; COOCH ₃)
	54,4 ppm; (1 CH ₃ ; OCH ₃)
25	54,5 ppm; (1 CH ₃ ; OCH ₃)
	66,7 ppm; (1 CH; CH-OH)
	106,4 ppm; (1CH; CH-(OCH ₃) ₂)
30	115,0 ppm; (1CH; CH φ ; C ₅)
	120,3 ppm; (1 C _q ; C _q φ -COOMe; C ₁)
	128,3 ppm; (1 C _q ; C _q φ -Ch; C ₃)
35	129,6 ppm; (1 CH; CH φ ; C ₂ o C ₆)
	130,3 ppm; (1CH; CH φ ; C ₆ o C ₂)
40	159,2 ppm; (1 C _q ; C _q φ -OH; C ₄)
	166,1 ppm; (1 C _q ; COOMe)

Ejemplo 10

45 El propósito de los ejemplos es el de mostrar las propiedades de termoentrecruzamiento de los compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas.

50 a) Preparación de las muestras

Muestra 1

55 Se solubilizan 5 g del compuesto cristalizado descrito en el ejemplo 1 en 5 g de agua destilada. Se impregna luego papel Whatman No. 1 con la solución obtenida (pH aproximadamente de 5).

Una vez impregnado, se le permite al papel que escurra, se seca durante 12 horas a temperatura ambiente y luego a 40°C durante una hora.

60

Muestra 2

Se solubilizan 4,4 g del compuesto cristalizado descrito en el ejemplo 1 y 0,3 g de cloruro de magnesio hexahidratado en 4,4 g de agua destilada.

65

Se impregna luego papel Whatman No. 1 con la solución obtenida. Una vez impregnado, se le permite al papel que escurra, se seca durante 12 horas a temperatura ambiente y luego a 40°C durante una hora.

ES 2 307 581 T3

Muestra 3

Se impregna papel Whatman No. 1 con la solución cruda obtenida en el ejemplo 4.

5 Una vez impregnado, se le permite al papel que escurra, se seca durante 12 horas a temperatura ambiente y luego a 40°C durante una hora.

Muestra 4

10 Se solubilizan 4,2 g de cloruro de magnesio hexahidratado en 100 g de solución cruda del Ejemplo 4.

Se impregna luego papel Whatman No. 1 con la solución obtenida. Una vez impregnado, se le permite al papel que escurra, se seca durante 12 horas a temperatura ambiente y luego a 40°C durante una hora.

15 b) *Medición de ATMD de las muestras preparadas*

Se analizan luego las diferentes muestras sobre papel en ATMD en las siguientes condiciones:

20 - Aparato: ATMD MKIII (Rheometrics) - sensor: mezclado a 500°C

- Modo: "Modo de doble haz" (Dual Bending Cantilever)

25 - Frecuencia: 1 Hz

- Velocidad de calentamiento, temperatura: 4,0°C/mm, desde 30°C hasta 240°C

- Dimensiones de la muestra: 2 x 10 x 0,2 mm.

30 El entrelazamiento se hace visible por medio de la variación del módulo E' (módulo elástico) en relación con la temperatura: compare las gráficas anexas.

35 En todos los casos, se observa que tiene lugar un entrecruzamiento a través de un incremento y un cambio en la pendiente de log (E') a temperaturas por encima de 110°C.

Para las muestras 1 y 2, respectivamente sin o con catalizador, se inicia el entrecruzamiento alrededor de los 135°C-140°C; para las muestras 3 y 4, respectivamente sin o con catalizador, el inicio del entrecruzamiento opera alrededor de 165°C y 175°C.

40 Se observará que el papel Whatman No. 1 solo no experimenta variación en el modulo del mismo tipo en las mismas condiciones.

45 **Referencias citadas en la descripción**

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

50 **Documentos de patente citados en la descripción**

- WO 9711119 A [0003].

55 **Literatura citada en la descripción que no es de patente**

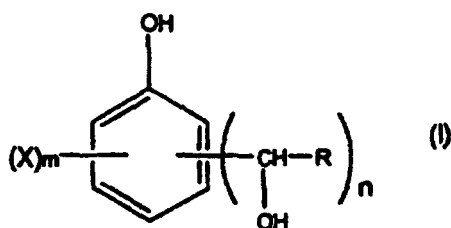
- The Kirk-Othmer encyclopaedia. *Wiley Interscience*, 1996, vol. 18, 603-644 [0002]
- J. GARDENT; J. LIKFORMAN. *Recent Results Cancer Res.*, 1966, vol. 22, 23-26 [0005].

60

65

REIVINDICACIONES

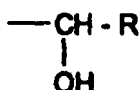
1. Compuestos fenólicos derivados de dialcoxietanales de fórmula (I)



15 en la cual

20 R es un grupo dialcoximetilo con entre 3 y 17 átomos de carbono, un grupo 1,3-dioxolan-2-ilo opcionalmente sustituido sobre los picos 4 y/o 5 por uno o más grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo 1,3-dioxan-2-ilo opcionalmente sustituido sobre los picos 4 y/o 5 y/o 6 por uno o más grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono;

n tiene el valor 1, 2 ó 3 y el grupo o los grupos

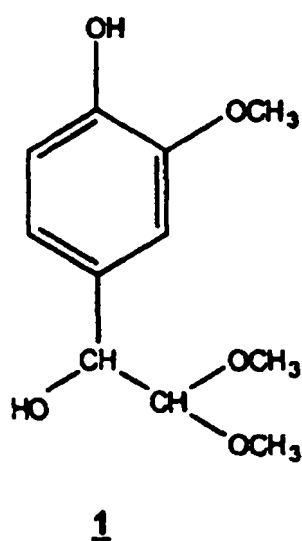


30 están en posición orto y/o en posición para del grupo OH del ciclo;

m representa de 0 a 4-n y

35 X representa hidroxilo, cloro, flúor, bromo, yodo o un grupo alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo arilo que contiene de 5 a 12 átomos de carbono y opcionalmente 1 ó 2 heteroátomos seleccionados entre nitrógeno u oxígeno o carboxi o un grupo -CO-Y en el cual Y representa un radical alquilo o alcoxi que contiene de 1 a 8 átomos de carbono o amido o amino o un radical tiol,

40 con la excepción del compuesto 1



65 y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas.

ES 2 307 581 T3

2. Compuestos fenólicos de acuerdo con la reivindicación 1 en donde

R es un grupo dialcoximetilo con entre 3 y 7 átomos de carbono,

5 n es 1 ó 2,

m es 0 ó 1, y

X es hidroxilo, cloro, metilo, etilo, t-butilo, metoxi, etoxi, carboxilato de metilo o carboxilato de etilo.

10

3. Compuestos fenólicos de acuerdo con la reivindicación 1 seleccionados del grupo que consiste de

- 4-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

15

- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

- 4-cloro-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

20

- 2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)4-metil-fenol

- 4-tert-butil-2-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)-fenol

- 3-(1-hidroxi-2,2-dimetoxi-etil)4-hidroxi-metil-benzoato.

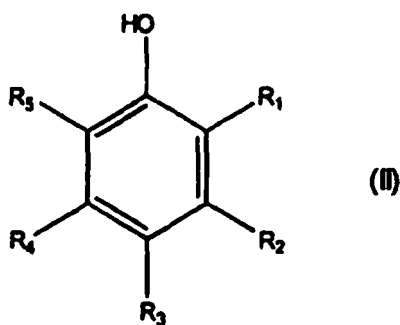
25

4. Un proceso de preparación para compuestos fenólicos de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** por el hecho de que:

30

un fenol de fórmula (II)

35



40

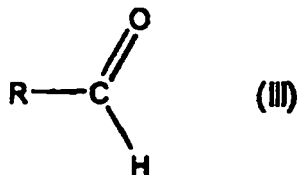
45

en la cual R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ pueden ser hidrógeno o tienen el significado de X como se define en la reivindicación 1, con la condición de que al menos una de las posiciones orto o para del ciclo fenólico está sustituido por hidrógeno,

reaccione con un aldehído de fórmula (III)

50

55



60

en el cual R tiene el significado como se define en la reivindicación 1

en presencia de una base.

65

5. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4, **caracterizado** por el hecho de que 1 mol de fenol de fórmula II reacciona con 0,1 a 10 moles de aldehído de fórmula III en presencia de 0,1 a 2 moles de base.

6. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 4, **caracterizado** por el hecho de que 1 mol de fenol de fórmula II reacciona con 0,1 a 5 moles de aldehído de fórmula III en presencia de 0,1 a 1 mol de base.

ES 2 307 581 T3

7. Un proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque la base está constituida por aminas terciarias.

5 8. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 7, **caracterizado** porque la base está constituida por tributilamina o trietilamina.

9. Un proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque la base es un hidróxido de metal alcalino.

10 10. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 9, **caracterizado** porque la base está constituida por hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

11. Un proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque la base es un carbonato de metal alcalino.

15 12. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 11, **caracterizado** porque la base es carbonato de sodio o carbonato de potasio.

20 13. Un proceso de acuerdo a una de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque el producto de fórmula III es dimetoxiacetaldehído, dietoxiacetaldehído, dibutoxiacetaldehído, 2-formil-1,3-dioxolano ó 5,5-dimetil 2-formil 1,3-dioxano.

14. Uso de los compuestos fenólicos de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas, de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, como intermediarios de síntesis.

25 15. Uso de los compuestos fenólicos de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas, de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, como intermediarios para la preparación de resinas fenólicas sin formaldehído.

30 16. Uso de los compuestos fenólicos de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas, de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, como entrelazadores sin formaldehído.

35 17. Uso de los compuestos fenólicos de fórmula (I) y sus sales con los metales alcalinos, metales alcalinotérreos y aminas, de acuerdo a una de las reivindicaciones 1 a 3, como entrelazadores con un sustrato de celulosa, un sustrato no tejido, de nylon, de poliéster, de vidrio.

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

