

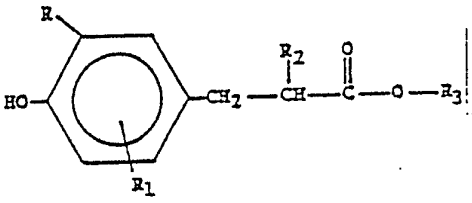


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11) 98.347 F	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
Requerente (71): HIMONT Incorporated, uma sociedade organizada e existindo segundo as leis do Estado de Delaware, Estados Unidos da América, norte-americana, industrial, com sede em 2801 Centerville Road, P.O. Box 15439, Wilmington, Delaware 19850-5439, Estados Unidos da América			
Inventores (72): LIN-CHEN YU			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
18.07.1990	US	07/555,225	
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO PROPIÓNICO SUBSTITUÍDO POR ARILO"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de ésteres de ácido propiónico substituído por arilo de fórmula geral			
			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

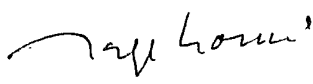


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>
<p>que compreende a formação de uma mistura reaccional constituída por um fenol, pelo menos um catalisador básico e um acrilato, na presença de um agente complexante efectivo no aumento da velocidade da reacção, em que</p> <p>i) todo ou substancialmente todo o produto secundário é removido da mencionada mistura reaccional antes de se proceder à adição do agente complexante e</p> <p>ii) todo ou substancialmente todo o acrilato é adicionado de uma única vez à mistura reaccional. O processo origina maiores rendimentos do produto pretendido, precisa de tempos de reacção mais curtos e origina uma redução dos produtos secundários indesejáveis.</p>			
<p style="text-align: right;"> (Dr. Jorge Garin)</p>			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

5

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO PROPIÔNICO
SUBSTITUÍDO POR ARILO"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de ésteres de ácido propiônico substituídos por arilo com rendimentos maiores e num intervalo de tempo de reacção mais curto.

Os ésteres do ácido propiônico substituído por arilo, como, por exemplo, 3-(3,5-dialquil-4-hidroxi-fenil)-propionatos de metilo, utilizados como agentes anti-oxidantes para a formulação de plásticos, borracha e outros polímeros, têm sido preparados por vários processos conhecidos na técnica anterior. Por exemplo, as patentes de invenção norte-americanas U.S. 3 247 240, 3 285 855 e 3 364 250 descrevem a preparação de 3-(3,5-dialquil-4-hidroxi-fenil)-propionatos de metilo fazendo reagir 3,5-dialquil-4-hidroxi-benzeno com um acrilato na presença de uma base que actua como catalisador com ou sem utilização de um dissolvente. A adição do acrilato de metilo nos processos referidos antes realiza-se durante um intervalo de tempo de aproximadamente vinte minutos, mas a velocidade da reacção de transformação é muito pequena, sendo necessárias entre cerca de seis e setenta e duas horas na presença de um dissolvente e pelo menos três horas sem a presença de um dissolvente.

Na patente de invenção norte-americana U.S. 3 840 855, descreve-se um processo para a preparação de um éster de alquilo de ácido 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-fenil)-propiônico fazendo reagir 2,6-di-t-butil-fenol com acrilato de alquilo na presença de uma quantidade catalítica de um hidreto metálico

complexo com ou sem a presença de um dissolvente. Como nos processos das patentes de invenção mencionadas antes, também a velocidade da reacção de transformação é extremamente pequena, sendo necessário para se obter um rendimento menor do que 92% um intervalo de tempo do tempo compreendido entre cerca de vinte oito e quarenta e duas horas.

O processo descrito na patente de invenção norte-americana U.S. 4 529 809 compreende a reacção de um excesso estequiométrico de um éster olefínico com um fenol estericamente impedido na presença de um catalisador básico, com ou sem a presença de um dissolvente, em que se referem tempos de reacção compreendidos entre onze e vinte e três horas com rendimentos compreendidos entre 32 e 99%.

A patente de invenção norte-americana U.S. 4 547 585 descreve a preparação de 3-(3,5-di-tércio butil-4-hidroxifenil)-propionato de metilo, que é um produto intermediário, mediante a reacção de um acrilato de alquilo com 2,6-di-t-butil-fenol na presença de um catalisador alcalino e preferivelmente de um dissolvente, tal como álcool t-butílico. Neste processo, tem de eliminar-se o acrilato que não reagiu e o tempo de reacção varia entre duas e dez horas.

Na tentativa de minimizar a formação de subprodutos indesejáveis, a patente de invenção norte-americana U.S. 4 228 297 descreve um processo em que se adiciona gradualmente acrilato de metilo durante um intervalo de tempo de duas horas ao composto de fenol na presença de um catalisador alcalino com ou sem utilização de um dissolvente constituído por um álcool alifático ou um dissolvente aprótico dipolar. Preferivelmente, utiliza-se um álcool alifático, tal como álcool isopropílico. No en-

tanto, depois de se ter adicionado todo o acrilato, são necessárias mais três a quatro horas de mistura para completar a reacção e, em seguida, o excesso de acrilato tem de ser eliminado antes de se acidular a mistura reaccional. Indicam-se rendimentos de obtenção do éster compreendidos entre 84 e 87%.

A patente de invenção norte-americana U.S. 4 659 863 descreve um processo aperfeiçoado para a preparação de ésteres de metilo de derivados de fenol estericamente impedidos fazendo reagir um fenol estericamente impedido com acrilato de metilo na presença de um catalisador alcalino e de uma porção de um agente solubilizante, tal como DMSO, que faz aumentar a velocidade da reacção. O acrilato de metilo pode ser adicionado rapidamente, durante um intervalo de tempo compreendido entre quinze e sessenta minutos, à mistura reaccional e o acrilato que não reagiu é eliminado depois de completada a reacção.

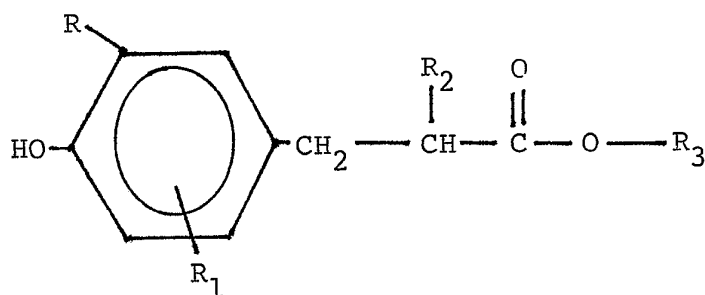
Inesperadamente, a requerente descobriu que se podem preparar ésteres de ácido propiônico substituídos num intervalo de tempo mais curto e com um melhor grau de transformação, um maior grau de pureza e formação mínima de subprodutos indesejáveis, removendo substancialmente todo o subproduto antes de se adicionar um agente complexante e adicionando todo ou substancialmente todo o acrilato de uma só vez à mistura reaccional.

Por consequência, a presente invenção proporciona um processo aperfeiçoado para a preparação de ésteres de ácido propiônico substituídos por arilo, que compreende a formação de uma mistura reaccional de um fenol, pelo menos um catalisador básico e um acrilato, na presença de um agente complexante capaz de aumentar a velocidade da reacção, em que se elimina substancialmente todo o subproduto antes da adição do referido

agente complexante e todo ou substancialmente todo o acrilato é adicionado de uma única vez à mistura reaccional. Obtém-se um grau de transformação maior do que 92% ao fim de três minutos depois de todo o acrilato ter sido adicionado.

Tal como é utilizada na presente memória descritiva, a expressão "produto secundário" refere-se aos produtos, individual ou colectivamente, diferentes do fenóxido intermediário, que resultam da reacção do fenol com o catalisador básico. O termo "subproduto", tal como é utilizado na presente memória descritiva, refere-se aos produtos, individual ou colectivamente, diferentes dos ésteres de ácido propiônico substituídos por arilo que resultam da reacção do anião fenóxido com o acrilato.

A presente invenção refere-se ao processo para a preparação de ésteres de ácido propiônico substituídos por arilo de fórmula geral:

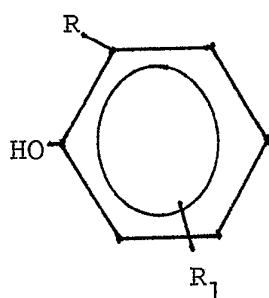


na qual os símbolos R e R₁ representam um radical C₁-C₁₂-alquilo de cadeia linear ou ramificada, um radical C₅-C₁₂-ciclo-alquilo, um radical C₆-C₁₂-arilo ou um radical C₇-C₁₂-alcarilo ou aralquilo; o símbolo R₂ representa um átomo de hidrogénio ou um radical C₁-C₂₀-alquilo de cadeia linear ou ramificada; e o símbolo R₃ representa um radical C₁-C₂₀-alquilo de

cadeia linear ou ramificada, um radical C_5-C_{12} -ciclo-
-alquilo, um radical C_6-C_{12} -arilo ou um radical C_7-C_{20} -
-alcarilo ou aralquilo, os quais podem ser iguais ou
diferentes;

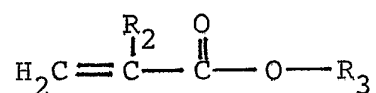
que compreende:

- a) a formação de uma mistura reaccional constituída por
um fenol de fórmula geral



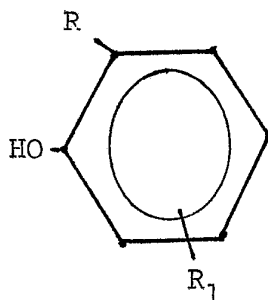
e pelo menos um catalisador básico, formando-se assim
na mencionada mistura reaccional um fenóxido interme-
diário e um produto secundário;

- b) a eliminação de substancialmente todo o citado produ-
to secundário da mistura reaccional e a adição do agent
te complexante; e
- c) a adição, realizada de uma só vez, de todo ou de subs-
tancialmente todo o acrilato de fórmula geral



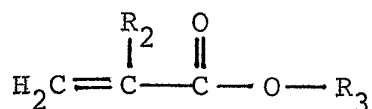
ã mistura reaccional obtida em b).

Os fenóis utilizados como reagentes no processo de
acordo com a presente invenção são fenóis de fórmula geral



na qual os símbolos R e R₁ são como se definiu antes. Preferivelmente, os fenóis são fenóis estericamente impedidos em que o símbolo R₁ tem a mesma significação que o símbolo R que se definiu antes ligado na posição orto do núcleo em relação ao grupo hidroxil. Os mais preferidos são os fenóis estericamente impedidos em que o símbolo R representa um radical alquilo com quatro átomos de carbono e o símbolo R₁ representa um radical alquilo ramificado que tem quatro átomos de carbono ligado na posição orto em relação ao grupo hidroxilo, como, por exemplo, 2,6-di-têrcio-butil-fenol. Outros fenóis apropriados como reagentes incluem 2-metil-6-têrcio butil-fenol, 2,5-di-têrcio butil-fenol, 2,6-dibenzil-fenol, 3,6-di-têrcio butil-fenol, 2,6-di-isopropil-fenol e semelhantes.

Os reagentes de acrilato úteis no processo de acordo com a presente invenção são os acrilatos de fórmula geral



nas quais os símbolos R₂ e R₃ são como se definiu antes. Os exemplos apropriados são acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo e metacrilato de metilo. Prefere-se acrilato de metilo.

O acrilato é utilizado em uma quantidade compreendida entre 1 e 1,2 moles por mole de fenol empregado de acordo com a

presente invenção. A gama preferida está compreendida entre 1,05 e 1,15 moles de acrilato por mole de fenol.

O catalisador básico utilizado no processo de acordo com a presente invenção é um catalisador derivado de um metal alcalino, tal como hidróxidos de metais alcalinos, alcóxidos de metais alcalinos, amidas de metais alcalinos e alquilamidas de metais alcalinos. Os metais alcalinos dos catalisadores básicos incluem lítio, sódio e potássio. São exemplos de catalisadores básicos utilizados de acordo com a presente invenção hidróxido de lítio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de potássio, metóxido de sódio, metóxido de lítio, etóxido de potássio, etóxido de sódio, etóxido de lítio, tércio butóxido de potássio, tércio butóxido de sódio, n-butil-lítio, fenil-potássio, fenil-sódio, amida de potássio, di-isopropilamida de lítio e as suas misturas. Prefere-se o tércio butóxido de potássio e uma mistura de tércio butóxido de potássio e metóxido de sódio. Uma quantidade apropriada de catalisador básico utilizado no processo de acordo com a presente invenção está compreendida entre cerca de 5 e 100% em moles com base na quantidade de fenol que reagiu. Preferivelmente, o catalisador básico é utilizado numa quantidade compreendida entre cerca de 15 e 60% em moles e, mais preferivelmente ainda, entre cerca de 15 e 30% em moles, com base na quantidade de fenol que reagiu.

De acordo com a presente invenção, a reacção realiza-se na presença de um agente complexante que é um composto orgânico aprótico polar que se supõe aumentar a nucleofilicidade do fenóxido. O agente complexante utilizado de acordo com a presente invenção tem de ser capaz de complexar o ião metálico do

catalisador básico e deve ter a polaridade suficiente para dissolver os ingredientes particulares empregados à temperatura de reacção utilizada. São exemplos de agentes complexantes apropriados os dissolventes apróticos polares tais como N-metil-pirrolidinona (NMP), dimetil-formamida (DMF), N,N,N¹,N¹-tetrametil-etilenodiamina (TMEDA), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMI), dimetil-propileno-ureia (DMPU) e tris-[2-(2-metoxi-etoxi)-etil]-amina (TDA-1). Também pode utilizar-se sulfóxido de dimetilo (DMSO), hexametil-fosforamida (HMPA) e éteres de coroa, tais como 18-coroa-6. No entanto, a HMPA é tóxica e pode deixar impurezas nos produtos finais que os tornam inaceitáveis para utilização em contacto com alimentos, medicamentos, composições farmacêuticas e outros materiais que são comidos, tomados oralmente ou aplicados intravenosamente ou topicamente. Os éteres de coroa são muito tóxicos e, portanto, têm as mesmas limitações que a HMPA. O agente complexante preferido é a N-metil-pirrolidinona. Uma quantidade eficaz de agente complexante utilizado no processo de acordo com a presente invenção está compreendida entre 20 e 70% em moles por mole de fenol, preferivelmente 30 a 65% em moles.

De acordo com o processo da presente invenção, forma-se em primeiro lugar uma mistura reaccional do fenol e, pelo menos, um catalisador básico. Aquece-se a mistura reaccional a uma temperatura reaccional compreendida entre cerca de 140 e 200°C, condições em que se forma um fenóxido como produto intermediário e um produto secundário e substancialmente todo o produto secundário é eliminado da mistura reaccional. Pela expressão "substancialmente todo" pretende-se significar que pelo menos 95% do produto secundário é eliminado.

O produto secundário formado durante a formação do

produto intermediário de fenóxido será um álcool, água, amoníaco, um alcano, benzeno, amina ou as suas misturas, dependendo do catalisador básico particular utilizado ou da sua mistura. Por exemplo, a utilização de um alcóxido de metal origina um álcool como produto secundário e uma mistura de um alcóxido de metal com um hidróxido de metal origina uma mistura de álcool e água como produtos secundários.

A eliminação do produto secundário da mistura reaccional que contém o produto intermediário de fenóxido antes de se adicionar o agente complexante é crítica. Quando o produto secundário está presente, supõe-se que diminui a velocidade de regeneração do fenóxido intermediário participando na reacção.

Depois de substancialmente todo o produto secundário ter sido eliminado, adiciona-se o agente complexante à mistura reaccional. Arrefece-se a mistura reaccional até uma temperatura compreendida entre 110 e 185°C e todo ou substancialmente todo o acrilato é adicionado de uma só vez à mistura reaccional.

A adição do acrilato à mistura reaccional pode realizar-se numa única operação, de acordo com a qual o acrilato é adicionado todo de uma vez ou em duas fases, caso em que substancialmente todo o acrilato é adicionado de uma só vez e, em seguida, aproximadamente dois a cinco minutos depois se adiciona a parte restante do acrilato. Quando a adição se faz em duas fases, a quantidade de acrilato adicionada na primeira fase deve ser adicionada numa proporção de 1:1 de acrilato para fenol e, na segunda fase, adiciona-se o excesso de acrilato. Prefere-se o método de adição em uma fase única.

No processo de acordo com a presente invenção, todo o

acrilato é consumido; por consequência, ao contrário dos processos da técnica anterior, não é necessária uma operação adicional para eliminar qualquer acrilato que não tenha reagido.

A mistura reaccional é então neutralizada com um ácido e o produto é recuperado. Esses ácidos incluem ácido acético glacial ou ácido clorídrico diluído a 5 a 10% ou ácido sulfúrico. Prefere-se ácido acético glacial.

A gama de temperaturas para realizar a reacção está compreendida entre cerca de 110°C e cerca de 200°C, preferivelmente entre cerca de 140°C e 185°C. Tipicamente, a temperatura da mistura reaccional baixa ligeiramente quando se adiciona o acrilato mas, em seguida, sobe aproximadamente 20 a 30°C devido à natureza exotérmica da reacção.

A presente invenção é ilustrada com mais pormenor com referência aos Exemplos da presente invenção que se descrevem seguidamente.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Num balão de fundo redondo de quatro tubuladuras, equipado com um agitador mecânico, torneira de passagem de três vias, termómetro e condensador de refluxo ligado a uma trapa arrefecida e um borbulhador de óleo, carregaram-se, sob atmosfera de azoto e à temperatura ambiente, 45,8 gramas (0,22 mole) de 2,6-di-t-butil-fenol e 7,48 gramas (0,067 mole) de t-butóxido de potássio. Aqueceu-se a mistura reaccional a 165°C e eliminou-se o t-butanol da mistura reaccional por arrastamento com azoto e recolheu-se na trapa arrefecida. Depois de aproximadamente dez minutos, quase todo o t-butanol tinha sido eliminado

e adicionaram-se 6,4 ml (0,067 mole) de N-metil-pirrolidinona e continuou-se a agitação. Em seguida, sob agitação, arrefeceu-se a mistura reaccional até 120°C durante cerca de cinco minutos. Em seguida, adicionaram-se de uma só vez 21 ml (0,23 mole) de acrilato de metilo. A temperatura desceu para 105°C e depois subiu para 139°C ao fim de aproximadamente dois minutos. Quando a reacção estava completa, arrefeceu-se a mistura reaccional até cerca de 90°C e acidulou-se com 4 ml de ácido acético glacial. Em seguida, diluiu-se a mistura acidulada com uma solução de 40 ml de metanol e 8 ml de água, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e filtrou-se o produto. Obtiveram-se 64,6 gramas de 3-(2,6-di-t-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de metilo.

Controlou-se o progresso da reacção retirando amostras parciais da mistura reaccional ao fim de intervalos de três, cinco e vinte e dois minutos depois de completada a adição de todo o acrilato e analisou-se por cromatografia em fase gasosa. Os tempos de reacção, a percentagem de transformação, a pureza e o rendimento obtidos estão reunidos no Quadro 1 seguinte

QUADRO 1

	Tempo de reacção*		
	3 min.	5 min.	22 min.
Transformação (%)	95,20	98,26	98,86
Pureza (%)	98,47	97,91	97,44
Rendimento (%)	93,74	96,21	96,33

* Intervalo de tempo depois de todo o acrilato ter sido adicionado.

Exemplo 2

Num balão de fundo redondo de quatro tubuladuras, equipado com agitador mecânico, torneira de passagem de três vias, termômetro e condensador de refluxo ligado a uma trapa arrefecida e um borbulhador de óleo, carregaram-se, sob atmosfera de azoto à temperatura ambiente, 45,8 gramas (0,22 mole) de 2,6-di-t-butil-fenol, 2,49 gramas (0,022 mole) de t-butóxido de potássio e 2,40 gramas (0,044 mole) de metóxido de sódio.

Aqueceu-se a mistura reaccional a 160°C e eliminou-se o t-butanol e o metanol da mistura reaccional mediante purga com azoto e recolheram-se na trapa arrefecida. Depois de substancialmente todos os álcoois terem sido eliminados, aproximadamente dez minutos, adicionaram-se 6,4 ml (0,067 mole) de N-metil-pirrolidinona e continuou-se a agitação. Arrefeceu-se a mistura reaccional até 146°C enquanto se mantinha a agitação e adicionaram-se 20 ml (0,23 mole) de acrilato de metilo. A temperatura desceu para 136°C e subiu para 160°C ao fim de aproximadamente um minuto. Aproximadamente quatro minutos depois, adicionou-se mais 1 ml de acrilato de metilo. Quando a reacção estava completa, acidulou-se a mistura com 4 ml de ácido acético glacial. Em seguida, diluiu-se a mistura acidulada com uma solução de 40 ml de metanol e 8 ml de água, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e filtrou-se o produto. Obtiveram-se 64,2 gramas de 3-(2,6-di-t-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato de metilo.

Retiraram-se amostras alíquotas da mistura reaccional ao fim de vários intervalos de tempo e analisaram-se por cromat-

tografia em fase gasosa, como se descreveu no Exemplo 1. Os tempos de reacção, os graus de conversão, a pureza e as percentagens de rendimento estão indicados no Quadro 2.

Exemplo Comparativo 1

Repetiu-se o Exemplo 2, com a diferença de não se ter eliminado o álcool da mistura reaccional de 2,6-di-t-butil-4-hidroxi-fenilo, t-butóxido de potássio e metóxido de sódio, e realizou-se a reacção na ausência de N-metil-pirrolidinona, à temperatura de 111°C. Os resultados obtidos estão indicados no Quadro 2.

Exemplo Comparativo 2

Repetiu-se o Exemplo 2, com a diferença de a reacção se ter realizado na ausência de N-metil-pirrolidinona, à temperatura de 156°C. Os resultados obtidos estão reunidos no Quadro 2.

Exemplo Comparativo 3

Repetiu-se o Exemplo 2, com a diferença de não se ter eliminado o álcool a uma temperatura de 146°C. Os resultados obtidos estão indicados no Quadro 2.

QUADRO 2

	Tempo de reacção*					
	3 min.	6 min.	10 min.	15 min.	30 min.	45 min.
<u>Exemplo 2</u>						
Transformação (%)	92,51		96,25	96,30		
Pureza (%)	97,64		97,27	96,85		
Rendimento (%)	90,32		93,62	93,27		
<u>Exemplo Comparativo 1</u>						
Transformação (%)				87,86	91,37	95,71
Pureza (%)				98,53	99,53	98,27
Rendimento (%)				86,56	90,94	94,06
<u>Exemplo Comparativo 2</u>						
Transformação (%)				91,97	91,38	90,48
Pureza (%)				96,46	96,23	96,85
Rendimento (%)				88,72	87,94	87,63
<u>Exemplo Comparativo 3</u>						
Transformação (%)		90,99	93,31	93,11	92,86	92,88
Pureza (%)		98,53	97,62	97,20	97,16	96,65
Rendimento (%)		89,66	91,09	90,51	90,22	89,77

* Intervalo de tempo depois de se ter adicionado o acrilato



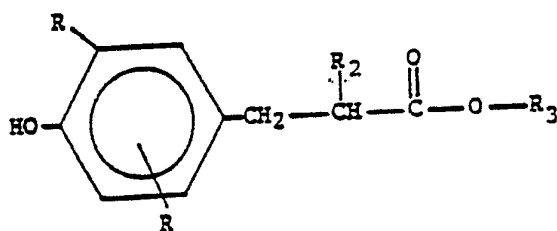
No Exemplo 2 da presente invenção, em que se elimina ram os álcoois e se utilizou um agente complexante, obteve-se um grau de conversão maior do que 92% ao fim de três minutos depois de se ter adicionado todo o acrilato de metilo. No Exem plo Comparativo 1, em que não se eliminou o álcool e se trabalhou na ausência de um agente complexante, só se obteve 88% de transformação ao fim de quinze minutos. No Exemplo Comparativo 2, em que se eliminaram os álcoois mas não se utilizou agente complexante, obteve-se um grau de transformação igual a cerca de 92% ao fim de quinze minutos. Muito embora estivesse presente o agente complexante no Exemplo Comparativo 3, em que não se eliminou o álcool, obteve-se um grau de transformação apenas igual a cerca de 91% ao fim de seis minutos.

Obtêm-se os ésteres de ácido propiônico substituídos por arilo produzido pelo processo de acordo com a presente invenção com elevados rendimentos substancialmente isentos de subprodutos indesejáveis e ao fim de intervalos de tempo mais curtos. Eles podem ser utilizados para a estabilização de materiais orgânicos ou como produtos químicos intermediários para a preparação de agentes anti-oxidantes conhecidos para a formulação de plásticos, borracha e outros produtos.

Outras propriedades características, vantagens e formas de realização da presente invenção referidos na presente memória descritiva são facilmente evidentes para os especialistas na matéria depois de terem lido a memória descritiva apresentada antes. A este respeito, muito embora se tenham descrito com considerável pormenor formas de realização específicas da presente invenção, podem efectuar-se variações e modificações destas formas de realização sem afastamento do espírito e do âmbito da presente invenção tal como se descreve e é reivindicado.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de ésteres de ácido propiônico substituído por arilo de fórmula geral

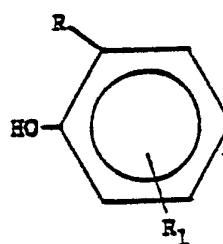


na qual

os símbolos R e R₁, iguais ou diferentes, representam, cada um, um radical alquilo C₁-C₁₂ de cadeia linear ou ramificada, um radical cicloalquilo C₅-C₁₂, um radical arilo C₆-C₁₂ ou um

radical alcarilo ou aralquilo C_7-C_{12} ,
 o símbolo R_2 representa um átomo de hidro-
 gênio ou um radical alquilo C_1-C_{20} de
 cadeia linear ou ramificada e o símbolo R_3
 representa um radical alquilo C_1-C_{20} de
 cadeia linear ou ramificada um radical
 cicloalquilo C_5-C_{12} , um radical arilo
 C_6-C_{12} ou um radical alcarilo ou aralquilo
 C_1-C_{20} ,

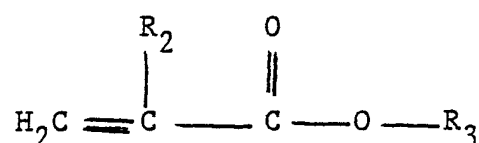
caracterizado pelo facto de compreender a formação de uma mistura
 reaccional formada por um fenol de fórmula geral



na qual

os símbolos R e R_1 possuem os significados
 definidos antes,

pelo menos um catalisador básico e um acrilato de fórmula geral



na qual

os símbolos R_2 e R_3 têm os significados definidos antes,

na presença de um agente complexante capaz de aumentar a velocidade da reacção, em que substancialmente todo o produto secundário é retirado da mistura reaccional antes da adição do agente complexante e todo ou substancialmente todo o acrilato é adicionado de uma só vez à citada mistura reaccional.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido acrilato ser acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo ou acrilato de isopropilo.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado acrilato ser acrilato de metilo.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado fenol ser 2,6-di-t-butilfenol, 2-metil-6-t-butilfenol, 2,5-di-t-butilfenol, 2,6-difenilfenol ou 2,6-dibenzilfenol.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido fenol ser 2,6-di-t-butifenol.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado catalisador básico ser escolhido

do grupo que consiste em alcóxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais alcalinos, amidas de metais alcalinos, alquilamidas de metais alcalinos e as suas misturas.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o citado catalisador básico ser metóxido de potássio, metóxido de sódio, t-butóxido de potássio, t-butóxido de sódio, hidróxido de potássio ou uma mistura de t-butóxido de potássio com metóxido de sódio.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido catalisador básico ser t-butóxido de potássio.

9.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado agente complexante ser escolhido do grupo que consiste em N-metilpirrolidinona, hexametilfosforamida, N,N,N¹,N¹-tetrametiletilenodiamina, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, éteres coroa, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, dimetilpropileno-ureia e tris-[2-(2-metoxietoxi)-etil]-amina.

10.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o citado agente complexante ser N-metilpirrolidinona.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a temperatura de realização da reacção estar



compreendida entre cerca de 110°C e 200°C .

12.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado catalisador básico estar presente em uma quantidade compreendida entre 5 e 100 por cento em moles por mole de fenol.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de o mencionado catalisador básico estar presente em uma quantidade compreendida entre 15 e 30 por cento em moles por mole de fenol.

14.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado agente complexante estar presente em uma quantidade compreendida entre 20 e 70 por cento em moles por mole de fenol.

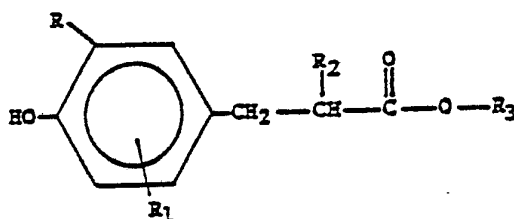
15.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o referido agente complexante ser usado em uma quantidade compreendida entre 30 e 65 por cento em moles por mole de fenol,

RESUMO

=====

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÉSTERES DE ÁCIDO
PROPIÔNICO SUBSTITUÍDO POR ARILO"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de ésteres de ácido propiônico substituído por arilo de fórmula geral



que compreende a formação de uma mistura reaccional constituída por um fenol, pelo menos um catalisador básico e um acrilato, na presença de um agente complexante efectivo no aumento da velocidade da reacção, em que

i) todo ou substancialmente todo o produto secundário é removido da mencionada mistura reaccional antes de se proceder à adição do agente complexante e

7

ii) todo ou substancialmente todo o acrilato é adicionado de uma única vez à mistura reaccional. O processo origina maiores rendimentos do produto pretendido, precisa de tempos de reacção mais curtos e origina uma redução dos produtos secundários indesejáveis.

© Agente Oficial da Propriedade Industrial

mylon