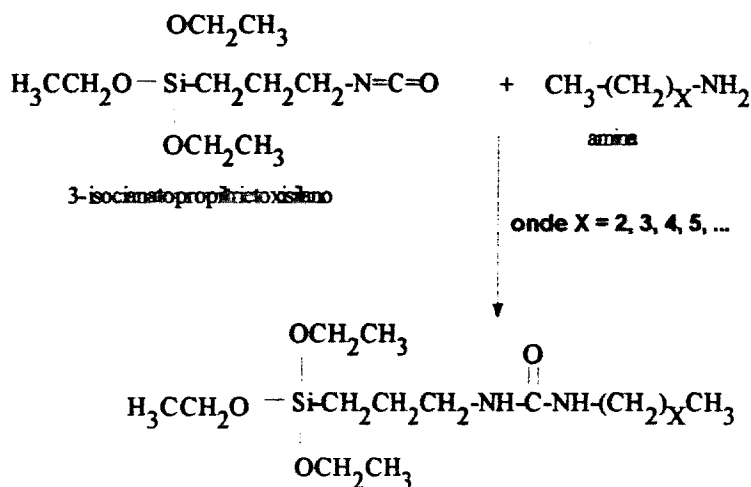


"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE
 NOVOS TRIALCOXISSILANOS COM GRUPOS REATIVOS DERIVADOS DA
 URÉIA"

A presente patente tem como
 5 objetivo tratar um processo para sintetizar novos agentes
 sililantes a partir da reação do precursor 3-isocianato-
 propiltriétoxissilano com aminas alifáticas de cadeia car-
 bônica de diferentes tamanhos. Nesta reação, através da
 adição nucleofílica do grupo -NH₂ da amina ao grupo isocia-
 10 nato, este é totalmente convertido na nova função química,
 formando um derivado da uréia do tipo -NH-C=O-NH-, cuja re-
 apresentação da reação genérica está esquematizada abaixo:

A presente patente será des-



crita com referência às figuras abaixo relacionadas, nas
 15 quais:

a figura 1 representa um gráfico relativo ao Es-
 pectro IV do [(3-uréia-propil) pro-
 pil]triétoxissilano;

- a figura 2 representa um gráfico relativo ao Espectro IV do [(3-uréia-pentil)propil]trietoxissilano;
- 5 a figura 3 ilustra um gráfico relativo ao Espectro IV do [(3-uréia-heptil)propil]trietoxissilano;
- a figura 4 ilustra um gráfico relativo ao Espectro IV do [(3-uréia-dodecil)propil]trietoxissilano;
- 10 a figura 5 ilustra um gráfico relativo ao Espectro RMN¹H do [(3-uréia-propil)propil]trietoxissilano;
- a figura 6 ilustra um gráfico relativo ao Espectro RMN de ¹H do [(3-uréia-pentil)propil]trietoxissilano;
- 15 a figura 7 ilustra um gráfico referente ao espectro de RMN de ¹H da [(3-uréia-heptil)propil]trietoxissilano;
- 20 a figura 8 ilustra um gráfico referente ao Espectro de RMN de ¹H do [(3-uréia-dodecil)propil]trietoxissilano;
- a figura 9 ilustra um gráfico referente ao Espectro RMN de ¹³C do [(3-uréia-propil)propil]trietoxissilano;
- 25 a figura 10 ilustra um gráfico referente ao Espectro de RMN de ¹³C do [(3-uréia-pentil)propil]trietoxissilano;

- a figura 11 ilustra um gráfico referente ao Espectro de RMN de ^{13}C do [(3-uréia-heptil)propil]trietoxissilano;
- 5 a figura 12 ilustra um gráfico referente ao Espectro de RMN de ^{13}C do [(3-uréia-do dodecil)propil]trietoxissilano;
- a figura 13 ilustra um gráfico referente ao Espectro de Massa de [(3-uréia-propil)propil] trietoxissilano;
- 10 a figura 14 ilustra um gráfico referente ao Espectro de Massa de [(3-uréia-pentil)propil] trietoxissilano;
- a figura 15 ilustra um gráfico referente ao Espectro de Massa de [(3-uréiaheptil)propil] trietoxissilano;
- 15 a figura 16 ilustra um gráfico referente ao Espectro de Massa de [(3-uréia-dodecil)propil] trietoxissilano;

O precursor, 3-isocianato-propiltri-etóxissilano, disponível comercialmente, é produzido em larga escala a partir da reação de hidrossililação de triclorossilano ($\text{Cl}_3\text{-Si-H}$) com $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-NCO}$; utilizando platina como catalisador. Além da reação com aminas alifáticas, convém ressaltar aqui que a reação também é possível utilizando-se aminas aromáticas, álcoois aromáticos (ou

25 vel utilizando-se aminas aromáticas, álcoois aromáticos (ou alifáticos) e também fenóis, de diferentes tamanhos de cadeia carbônica. No caso da reação com grupos -OH , forma-se um novo sililante contendo o grupamento reativo do tipo

-NH-C(=O)-O-, resultante da reação do grupo hidroxila do álcool com o grupo isocianato do precursor.

O uso de diferentes aminas ou álcoois conduzirá a vários novos agentes sililantes, cuja perfeita caracterização estrutural será acompanhada por análise elementar, espectros na região do infravermelho, espectrometria de massa e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

Será descrito a seguir, um procedimento experimental caracterizado segundo o objeto da patente em questão.

Segue-se abaixo uma descrição dos reagentes empregados no presente procedimento, onde-0 3-isocianatopropiltrie-toxissilano (Aldrich) foi empregado como precursor para a série de agentes sililantes preparados. Em princípio foram utilizadas monoaminas alifáticas (Aldrich), as quais foram devidamente purificadas antes da reação com o precursor.

A seguir será descrita uma rota de síntese pertinente ao procedimento em questão, onde a preparação dos novos agentes sililantes seguiram sempre os mesmo procedimento experimental. Foram sintetizados quatro novos alcóxissilanos a partir da reação com propilamina, pentilamina, heptilamina e dodecilamina.

Inicialmente 0,121 mol da respectiva amina foi dissolvida com 50 mL de tolueno seco em um balão de fundo redondo. A mistura foi mantida sob agitação e atmosfera seca de nitrogênio.

No funil de adição conectado ao balão foram adicionados 30mL de tolueno seco, juntamente com 30 mL de 3-isocianatopropiltriethoxissilano (quantidade equimolar à amina de 0,121 mol). Sob atmosfera anidra de 5 nitrogênio, esta mistura foi adicionada lentamente gota à gota a solução contendo a amina dissolvida.

A mistura resultante é mantida sob agitação durante 3 h à temperatura ambiente. Após este tempo, o produto final é isolado através do aquecimento da mistura resultante sob vácuo (18 mmHg) à temperatura 10 de aproximadamente 60°C para remover o solvente utilizado no processo. Após a evaporação do solvente o líquido viscoso se cristaliza, formando um sólido de coloração branca. Em todos os casos a presença de umidade pode ocasionar uma 15 profunda hidrólise, portanto, todo manuseio deve ser feito em condições anidras.

A seguir serão descritas as caracterizações pertinentes ao procedimento em questão, onde o teor de C, H, e N foi determinado através da análise 20 elementar realizada em um aparelho Perkin Elmer modelo 2400.

Os espectros na região do IV foram obtidos em janelas de KBr no intervalo de 4500 à 450 cm^{-1} no espectrômetro Bomem MB Series.

25 Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos no espectrômetro Gemini-500 da Varian, onde as amostras dos respectivos agente sililantes foram dissolvidas em CCl_4 . As frequências utilizadas foram de 400

MHz e 125 MHz para o hidrogênio e o carbono, respectivamente. Para o espectro de RMN de ^1H foi utilizada a água deuterada como referência e para o espectro de ^{13}C o tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de massa dos respectivos trialcoxissilanos sintetizados foram obtidos no espectrômetro AutoSpec com aceleração de voltagem de 75 eV e temperatura da sonda de 250°C.

O ponto e fusão dos respectivos produtos obtidos foram determinados através da técnica de DSC no analisador térmico DSC 2910 da TA Instruments, onde as amostras foram inicialmente resfriadas à temperatura de -10°C e depois aquecidas a uma taxa de 2°C por minuto, até a temperatura de fusão do composto.

Segue-se agora uma Análise Elementar de C, H e N.

As porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio determinadas experimentalmente, encontram-se na tabela abaixo, onde foram comparados com as porcentagens esperadas, considerando a estrutura de cada um dos trialcoxissilanos sintetizados.

Tabela 1: Teores de C, H e N calculados (calc) e os obtidos experimentalmente (exp) para cada um dos agentes sililantes obtidos na reação com [(3-isocianato)propil]trietoxissilano.

agente sililante	% C _{calc}	% H _{calc}	% N _{calc}	% C _{exp}	% H _{exp}	% N _{exp}
[(3-uréia-propil)propil] trietoxissilano	50,98	9,80	9,15	50,25	10,03	8,93
[(3-uréia-pentil)propil] trietoxissilano	53,89	10,18	8,38	52,80	10,41	8,23
[(3-uréia-heptil)propil] trietoxissilano	56,40	10,50	7,70	54,64	9,90	7,72
[3-uréia-dodecil]propil] trietoxissilano	61,11	11,11	6,48	60,22	11,30	6,72

Segue-se a interpretação dos espectros de IV.

No espectro do precursor 3-isocianatopropiltriétoxissilano foram observadas as bandas: 5 2975 e 2887 cm^{-1} do estiramento das ligações dos grupos CH_2 e CH_3 , a banda característica do grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ a 2270 cm^{-1} , em 1719 cm^{-1} atribuída ao estiramento da carbonila e as bandas a 1103 e 1080 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação siloxano.

10 Nos espectros IV dos novos agentes sililantes (figuras 1 a 4), foi observado o desaparecimento da banda em 2270 cm^{-1} referente ao grupo isocianato e o aparecimento de novas bandas devidas ao estiramento da ligações amida, o que indica uma total conversão do precursor em cada caso. 15

A banda a 3343 cm^{-1} se deve à presença do estiramento da ligação $\text{N}-\text{H}$, em 2973 e 2884 cm^{-1} dos grupos metila e metileno e em 1632 cm^{-1} à carbonila da ligação uréia. A banda de forte intensidade em 1577 cm^{-1} é 20 referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{N}$ e deformação da ligação $\text{N}-\text{H}$. A banda em 1166 cm^{-1} (comum em todos os espectros), à presença dos grupos etóxi ligados ao átomo de silício e a banda em 650 cm^{-1} se deve à deformação da ligação uréia.

25 Segue-se a interpretação dos espectros de RMN de ^1H .

Nos espectros de RMN de ^1H , mostrados nas figuras 5 a 8, dos alcoxissilanos sintetiza-

dos, foram observados sinais, comuns em todos os casos, na região de $\delta = 1,2$ e $3,9$ ppm, referentes aos hidrogênios 1 e 2 (de acordo com a estrutura de cada um dos sililantes nas figuras 5 a 8) dos grupos etóxi dos respectivos compostos.

5 Em $\delta = 3,1$ ppm atribuído aos hidrogênios equivalentes 5 e 7 e em $\delta = 6,2$ ppm referente aos hidrogênios equivalentes 6 e 7. Os demais sinais são pertinentes a estrutura alifática de cada um dos quatro novos alcoxissilanos sintetizados.

Segue-se a interpretação do

10 espectro de RMN de ^{13}C .

Os espectros de RMN de ^{13}C são apresentados nas figuras 9 a 12, onde são observados alguns sinais comuns aos quatros espectros dos trialcoxissilanos obtidos. O sinal em $\delta = 98$ ppm se deve a presença do CCl_4 ,

15 que foi utilizado como solvente neste experimento. Em $\delta = 160$ ppm, é atribuído ao carbono 6 do grupo carbonila da ligação uréia, numerado de acordo com a estrutura fornecida em cada espectro de cada agente sililante. Outros dois sinais, comuns nos espectros, em $\delta = 19$ e 58 ppm são atribuí-

20 dos aos carbonos 2 e 1 respectivamente, pertencentes ao grupo etóxi dos respectivos sililante. Em aproximadamente $\delta = 8$ ppm, o pico é atribuído ao carbono 3, vizinho ao átomo de silício. Os carbonos 5 e 7, apresentam deslocamentos químicos em $\delta = 41$ e 44 ppm respectivamente. Os outros si-

25 nais são característicos da cadeia alifática de cada alcoxissilano sintetizado, cuja atribuição foi feita de acordo com a estrutura mostrada em cada espectro de RMN de ^{13}C .

Segue-se a interpretação dos

espectros de Massa.

Com os espectros de massa é possível comprovar a estrutura proposta cada novo agente sililante produzido. Os espectros encontram-se nas figuras 13 a 16 e os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados obtidos através dos espectros de massa de cada um dos alcoxissilanos obtidos a partir da reação com o [(3-isocianato)propil] trietoxissilano.

Alcoxissilano	Fórmula molecular	Massa molar (mol g ⁻¹)	Ion pai* (m/z)
[(3-uréia-propil) propil] trietoxissilano	C ₁₃ H ₃₀ N ₂ O ₄ Si	306	306
[(3-uréia-pentil) propil] trietoxissilano	C ₁₅ H ₃₄ N ₂ O ₄ Si	334	334
[(3-uréia-heptil)-propil] trietoxissilano	C ₁₇ H ₃₈ N ₂ O ₄ Si	362	362
[3-uréia-dodecil) propil] trietoxissilano	C ₂₂ H ₄₈ N ₂ O ₄ Si	432	432

* detectado no espectro de massa.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que os alcoxissilanos foram obtidos com sucesso empregando essa rota de síntese descrita nesta patente.

O ponto de fusão dos compostos sintetizados foram determinados através da técnica de DSC e a temperatura de fusão se encontra na tabela 3 abaixo.

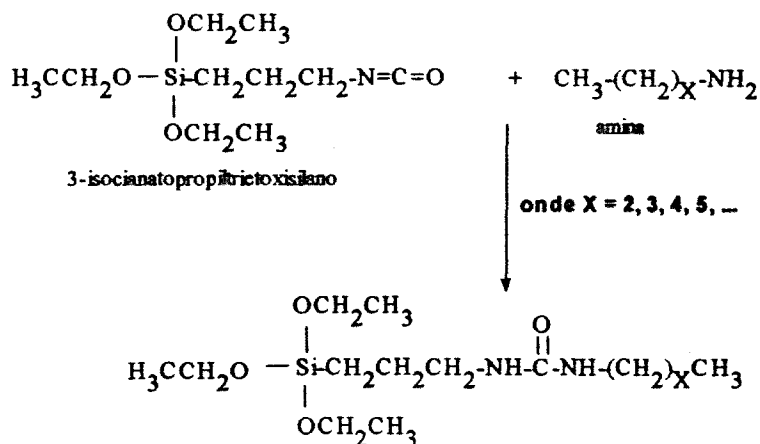
Tabela 3: Temperatura do ponto de fusão determinados pela técnica de DSC.

Alcoxissilano	Temperatura de fusão (°C)
[(3-uréia-propil)propil]trietoxissilano	29,5
[(3-uréia-pentil)propil]trietoxissilano	20,9
[(3-uréia-heptil)propil]trietoxissilano	32,8
[3-uréia-dodecil)propil]trietoxissilano	62,9

A rota de síntese descrita nesta patente relata a obtenção de novos agentes sililantes (desconhecidos até a presente data pela literatura científica) obtidos através da reação do precursor [(3-
5 isocianato)propil]trietoxissilano com aminas em determinadas condições. Com os testes realizados no laboratório, conclui-se que o processo é bastante efetivo na obtenção de uma vasta série homóloga de alcoxissilanos derivados do precursor. Além disso, convém ressaltar aqui que esta rota
10 de síntese também viabiliza a utilização de aminas aromáticas, além de álcoois ou fenóis na obtenção de novos agentes sililantes, sempre empregando a rota de síntese descrita nesta patente.

REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NOVOS TRIALCOXISSILANOS COM GRUPOS REATIVOS DERIVADOS DA URÉIA", caracterizado pelo fato de prever a sintetização de novos agentes sililantes a partir da reação do precursor 3-isocianato-propiltrie-toxissilano com aminas alifáticas de cadeia carbônica de diferentes tamanhos, sendo que nesta reação, através da adição nucleofílica do grupo $-NH_2$ da amina ao grupo isocianato, onde este é totalmente convertido em uma nova função química, formando um derivado da uréia do tipo $-NH-C=O-NH-$, cuja representação da reação genérica está esquematizada abaixo:

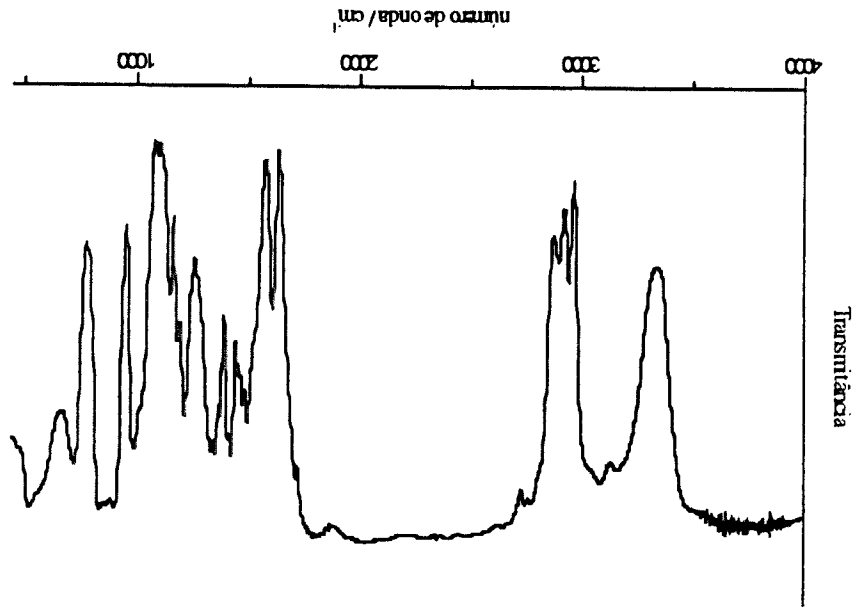


2. "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NOVOS TRIALCOXISSILANOS COM GRUPOS REATIVOS DERIVADOS DA URÉIA", caracterizado pelo fato de prever uma rota síntese, onde a preparação dos novos agentes sililantes é obtida mediante uma primeira etapa de dissolver 0,121 mol da respectiva amina com 50 mL de tolueno seco em um balão de fundo redondo, sendo a mistura mantida sob agitação e atmosfera

seca de nitrogênio; a segunda etapa do presente método prevê o uso de um funil de adição conectado ao balão, onde são adicionados 30mL de tolueno seco, juntamente com 30 mL de 3-isocianatopropil-trie-toxissilano, quantidade equimolar à
5 amina de 0,121 mol, sendo que, sob atmosfera anidra de nitrogênio, em uma terceira etapa do presente processo, à esta mistura foi adicionada lentamente gota à gota a solução contendo a amina dissolvida; em uma quarta etapa do presente método a mistura resultante é mantida sob agitação durante 3 h à temperatura ambiente, sendo que, após este tempo,
10 em uma quinta etapa do processo em questão, o produto final é isolado através do aquecimento da mistura resultante sob vácuo (18 mmHg) à temperatura de aproximadamente 60°C para remover o solvente utilizado no processo; em uma
15 sexta etapa do presente método, após a evaporação do solvente, o líquido viscoso se cristaliza, formando um sólido de coloração branca.

3. "PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NOVOS TRIALCOXISSILANOS COM GRUPOS REATIVOS DERIVADOS DA
20 URÉIA", segundo o reivindicado em 1 e 2, caracterizado pelo fato de que todo manuseio é executado sob condições anidras.

FIG. -1



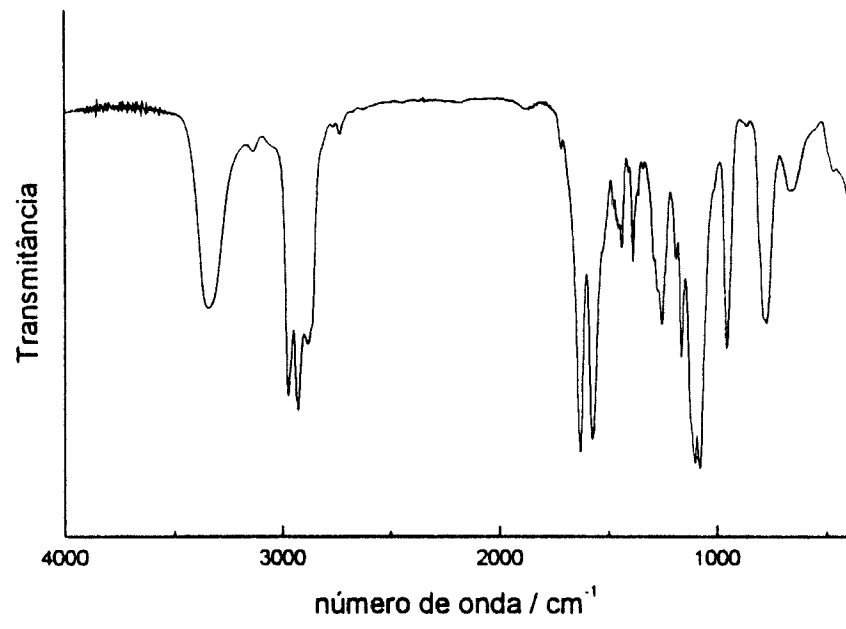


FIG.-2

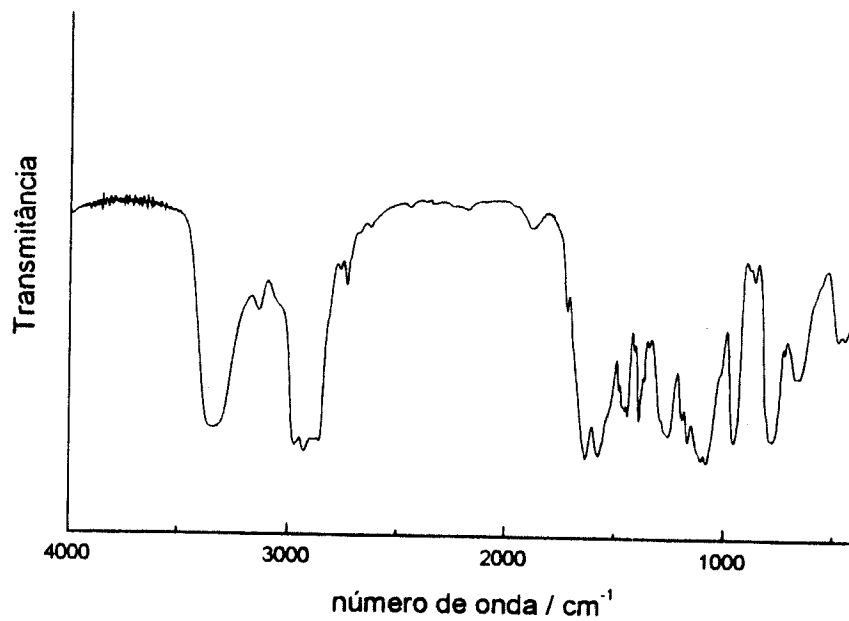


FIG. -3

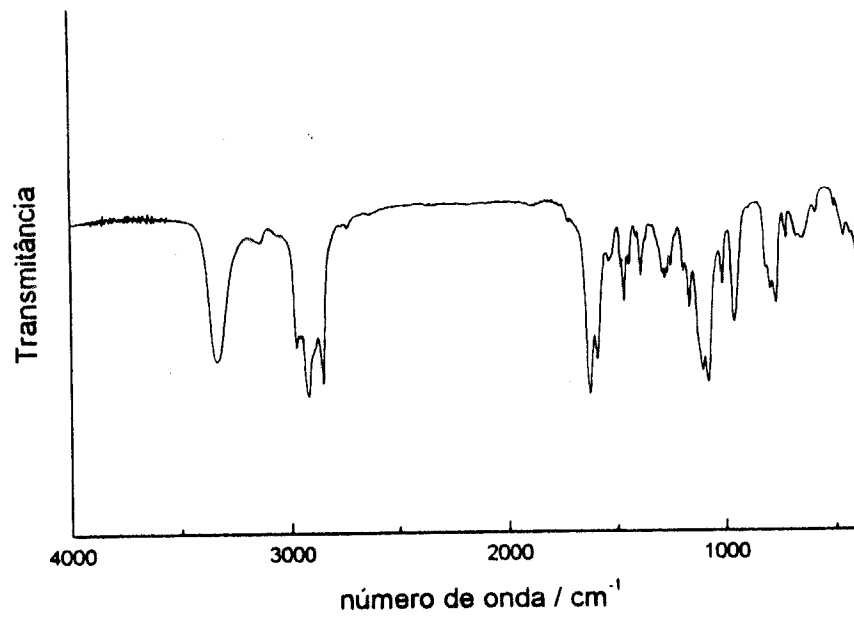


FIG. -4

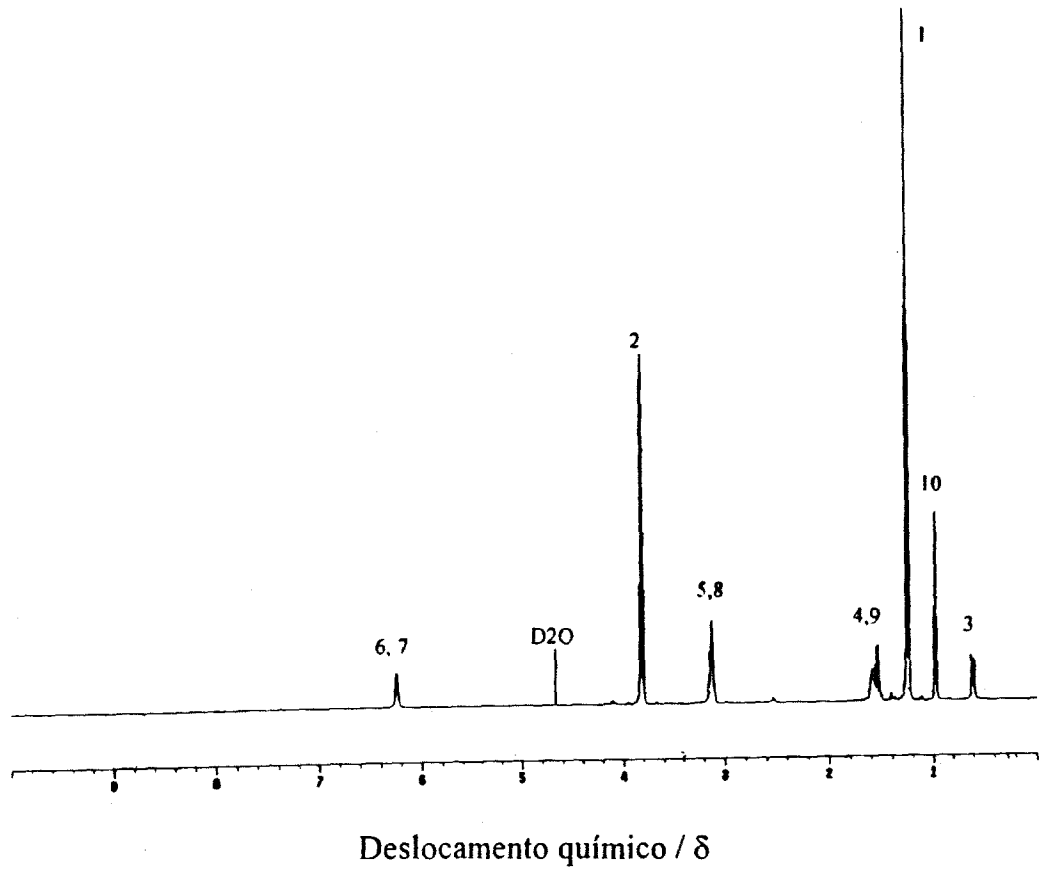
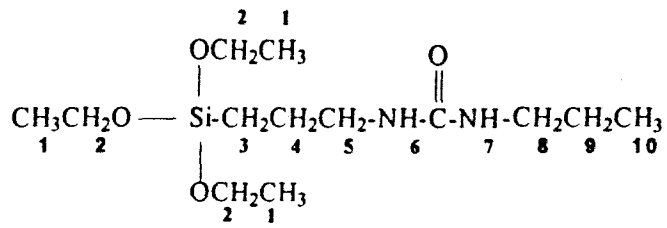


FIG.-5

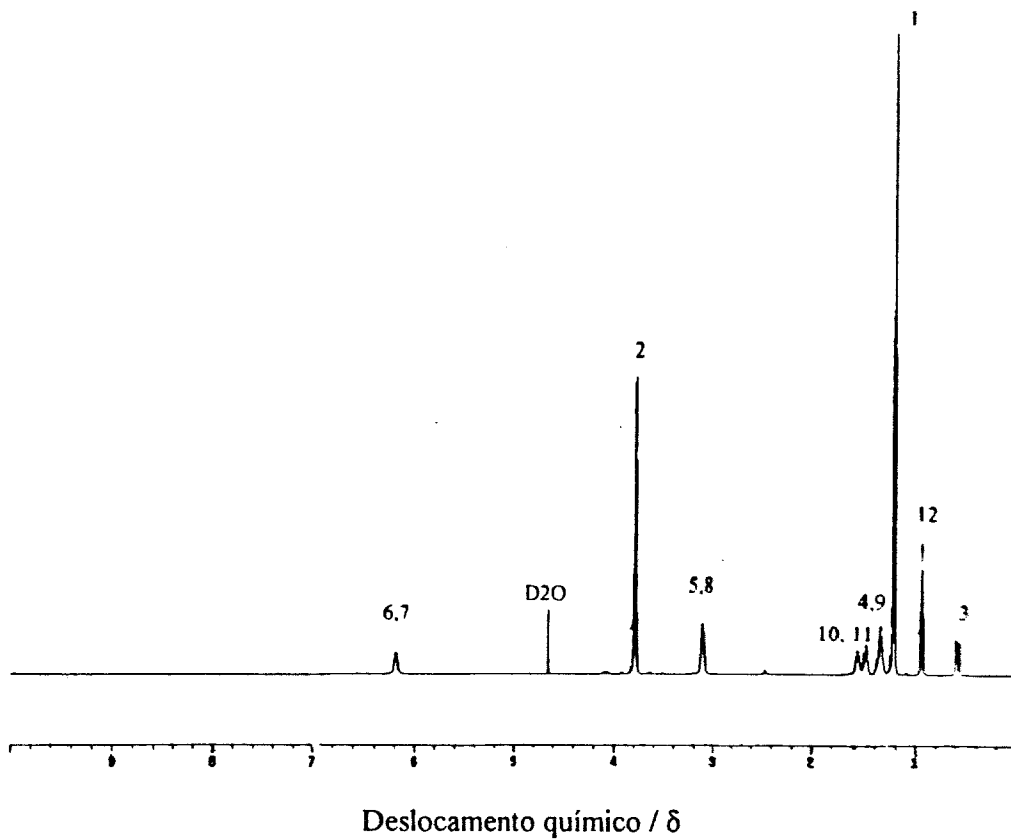
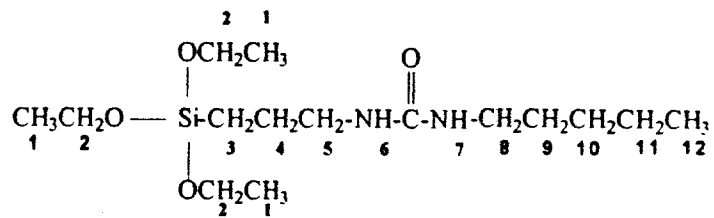
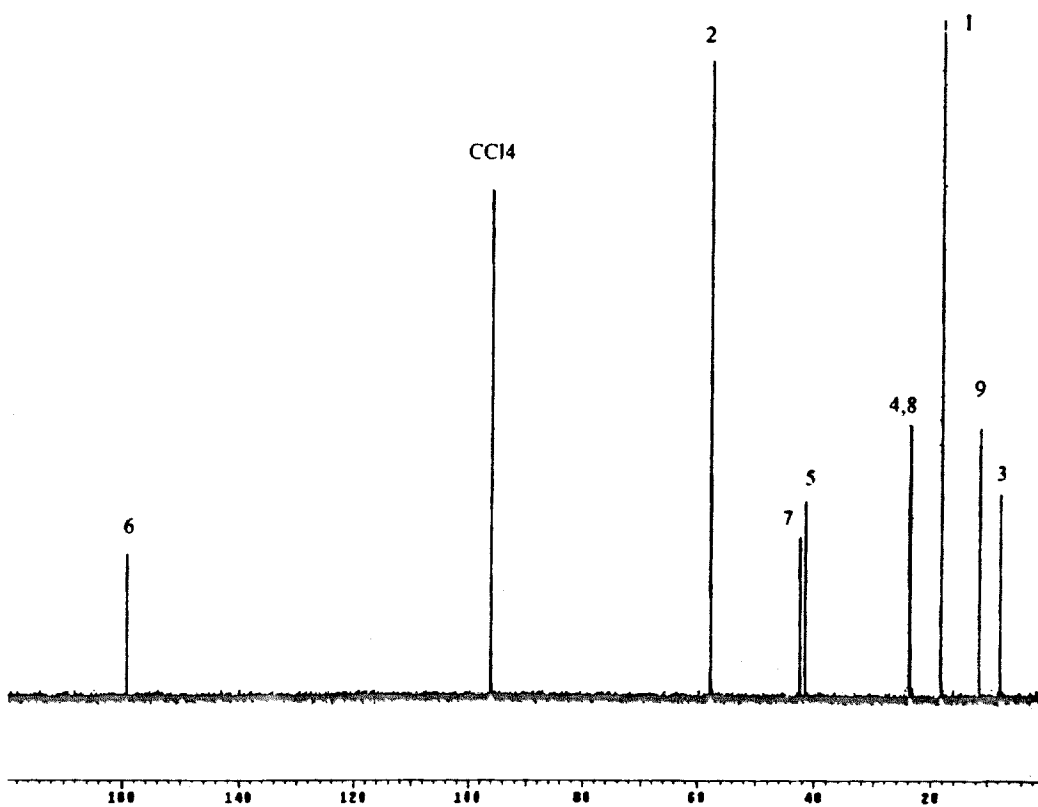
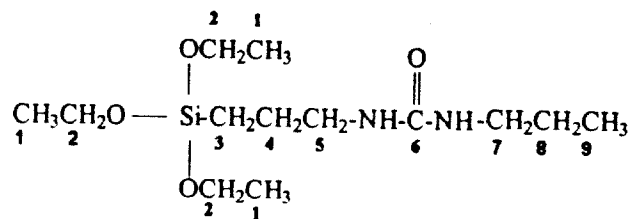


FIG. -6



Deslocamento químico / δ

FIG. -9

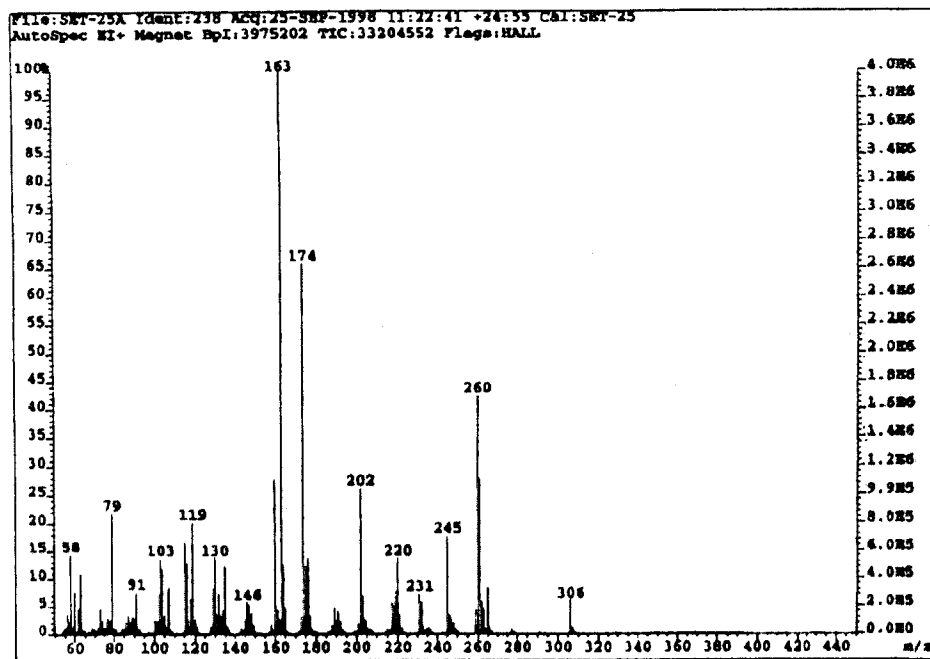
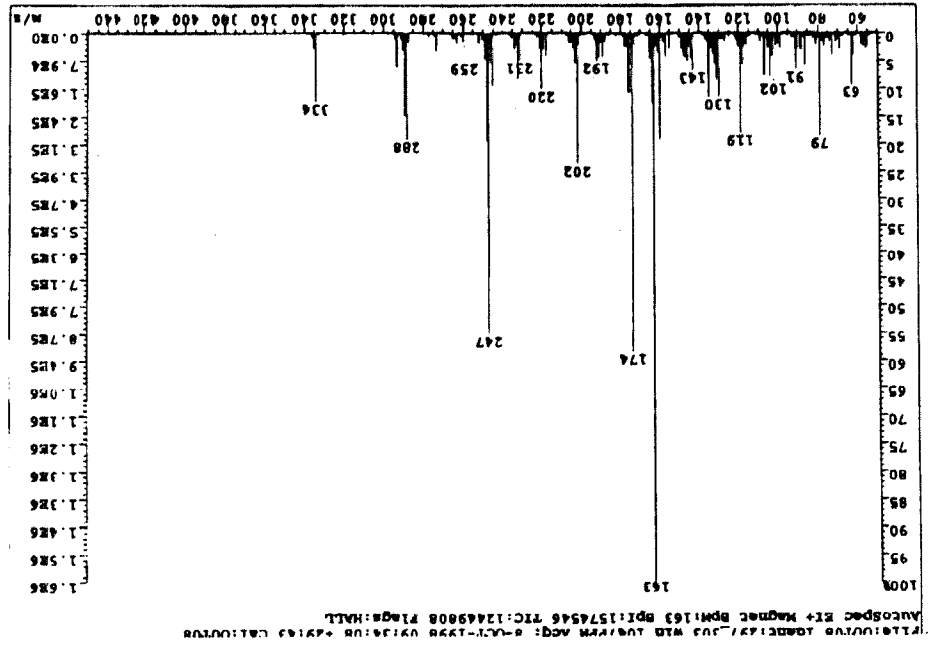


FIG. -13

FIG-14



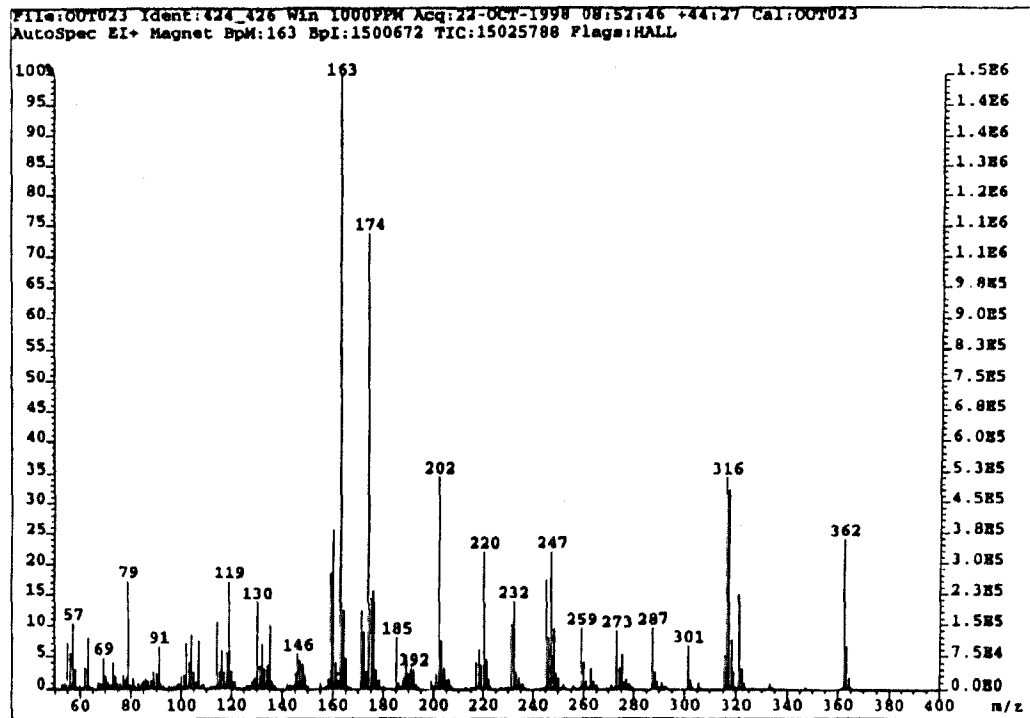


FIG.-15

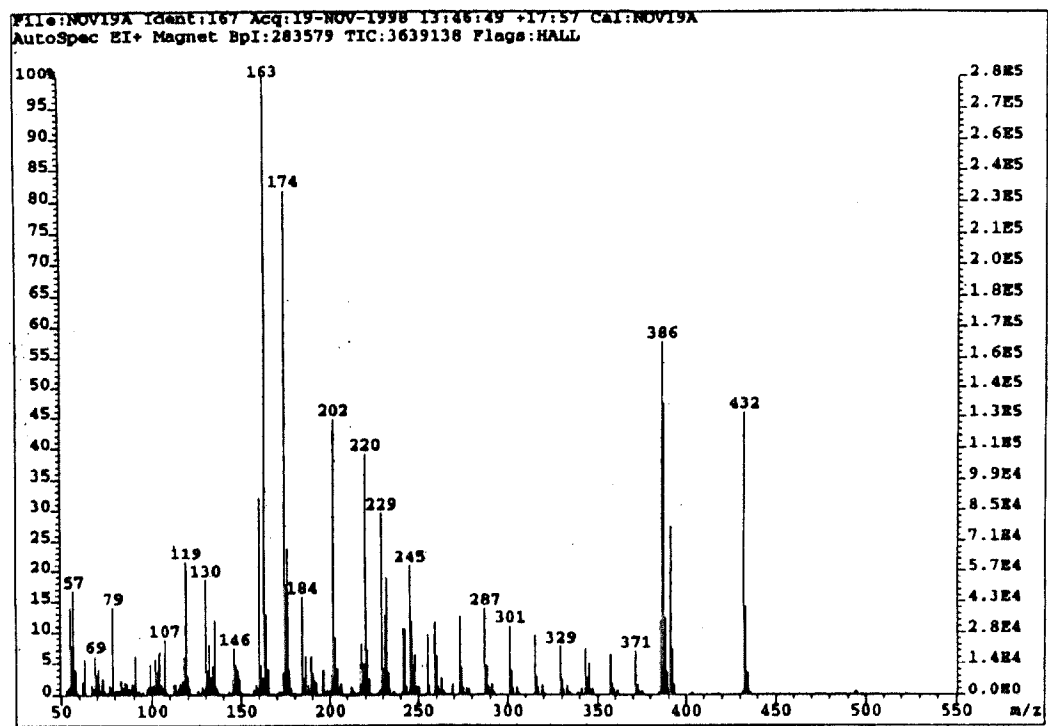


FIG.-16

RESUMO

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE NOVOS TRIALCOXISSILANOS COM GRUPOS REATIVOS DERIVADOS DA URÉIA", compreendendo a síntese de novos agentes sililantes a partir da reação do precursor do tipo trialcoxissilano com várias aminas alifáticas de cadeia carbônica de diferentes tamanhos, pela rota sintética em meio homogêneo e em condições anidras, onde acontece, a formação de uma nova função química, formando um derivado da uréia do tipo -NH-
10 C=O-NH-.