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

(21) **PI0609893-2 A2**

BRPI0609893A2

(22) Data de Depósito: 16/05/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)

(51) Int.Cl.:
C07F 7/18

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS E COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS SUSCETÍVEIS DE SEREM OBTIDOS PELO PROCESSO

(30) Prioridade Unionista: 26/05/2005 FR 05 05283

(73) Titular(es): Rhodia Chimie

(72) Inventor(es): Sébastien Sterin

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006001098 de 16/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/125884de 30/11/2006

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS E COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS SUSCETÍVEIS DE SEREM OBTIDOS PELO PROCESSO. O domínio da invenção é o da síntese de compostos organossilícicos funcionalizados que compreendem pelo menos um grupo azo ativado, de fórmula (I): $[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n\ [G^0SiO_{3/2}]_o\ [SiO_{4/2}]_p\ [(G^2)_a(G^1)_a(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a)/2}]_q$. Este processo consiste em empregar pelo menos um precursor (II) hidrazo (-HN-NH-) do composto (I), a oxidar o precursor (II) em grupamento azo próprio ao composto (I), comajuda de um sistema oxidante que compreende pelo menos um oxidante (Ox) e pelo menos uma base (B), este processo sendo caracterizado pelo fato de que 1) Ox é escolhido dentre os oxidantes aptos a oxidar uma função hidrazina em função azo, à exclusão ou não da N-bromosuccinimida (NBS), de preferência dentre os halogênios, os derivados halogenados e suas misturas, e, mais preferencialmente ainda no grupo que compreende: o bromo, a hipoclorito de terciobutila, o ácido tricloroisocianúrico, o cloro e as suas misturas; 2) e/ou Ox (eventualmente B) é (são) empregado(s) em quantidades estequiométricas em relação ao precursor (II); 3) e/ou se submete os compostos organossilícicos (I) assim preparados a um pós-tratamento de purificação que visa eliminar notadamente os eventuais resíduos indesejáveis da base B utilizada; com a condição de acordo com a qual, no caso onde o NBS não é excluído, a característica 1) é combinada ã característica 2) e/ou a característica 3). A invenção refere-se igualmente aos compostos (I) puros susceptíveis de ser obtidos por este processo.

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS E COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS SUSCETÍVEIS DE SEREM OBTIDOS PELO PROCESSO"

O domínio da invenção é o da síntese de compostos organossilícicos funcionalizados.

Os compostos organossilícicos mais especialmente referidos pela invenção são os que compreendem pelo menos um grupo azo ativado. Esta ativação pode resultar, por exemplo, da presença de grupamentos carbonila próximos dos nitrogênios. A parte organossilícica destes compostos pode compreender, por exemplo, grupamentos hidrolisáveis ou condensáveis de tipo ≡SiOR ou ≡SiOH.

Tais compostos organossilícicos com grupo(s) azo ativado(s) disponíveis (como, por exemplo, esses com grupo -CO-N=N-CO-) são muito úteis, notadamente na síntese de moléculas orgânicas ativas (por exemplo heterociclos nitrogenado) utilizáveis nos domínios agroquímico e farmacêutico, por exemplo, como dienofilas em reação hetero-Diels Alder.

Entretanto, pouco destes compostos são acessíveis em particular devido à sua difícil preparação. Seria então desejável poder alargar a **palheta** dos compostos organossilícicos disponíveis.

Em uma arte anterior pouco fornecida, revela-se o pedido de patente FR-A-2340323, que divulga compostos organossilícicos de fórmula (I *):

$$Y\text{-}X\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}X^1\text{-}Z^*$$

na qual X e X^1 são idênticos ou diferentes e representam, cada um, um grupamento imina, um átomo de oxigênio ou um grupamento metileno substituído ou não substituído; Y é um grupamento alquila, arila ou aralquila substituído ou não, ou é idêntico a Z*; Z* é um grupamento alquila, arila ou aralquila que apresenta como substituinte pelo menos um grupo silano de fórmula $Si(OR)_3$ ou $OSi(OR)_3$ na qual R é uma associação alquila

com cadeia direita ou ramificada, de preferência com 1 a 6 átomos de carbono.

Compostos organossilícicos de fórmula (II *) & (III *):

(II *): R^{1*}-O-CO-N=N-CO-NH-(C_6H_6)-(CH_2)$_m$-Si(OR^{2*})$_3$

(III*): R^{1*}-O-CO-N=N-CO-NH-(CH_2)$_n$-Si(OR^{2*})$_3$

nas quais R^{1*} e R^{2*} são idênticos ou diferentes e representam, cada um, um grupamento alquila com cadeia reta ou ramificada que contém de preferência entre 1 e 6 átomos de carbono, m é igual a 0, 1, 2 ou 3 e n é igual a 1, 2 ou 3, são citados.

Um composto organossilícico com associações azo de fórmula Etil-O-CO-N=N-CO-NH-(CH_2)$_3$-Si(OEtil)$_3$, de acordo com a fórmula (III *), é divulgado no exemplo 3.

A etapa chave da síntese deste tipo de compostos organossilícicos com grupo azo ativado reside na oxidação de uma função de tipo hidrazo (NH-NH) em função azo (N=N) correspondente.

De acordo com FR-A-2340323, esta transformação é efetuada com ajuda de um sistema oxidante que compreende um oxidante formado por um derivado halogenado (cloro, bromo, N - Bromosuccinimida entre outros exemplos) e uma base de tipo piridina.

Assim, o processo descrito no exemplo 3 de FR-A-2340323 prevê o emprego de uma solução orgânica de precursor Etil-O-CO-HN-NH-CO-NH-(CH_2)$_3$-Si(OEtil)$_3$ e de piridina, em diclorometano. A N-bromosuccinimida (NBS) é adicionada nesta solução que é mantida sob agitação durante 2 horas após a adição de NBS. O solvente e a piridina são eliminados por evaporação a vácuo, enquanto os sais sólidos gerados durante a reação são então eliminados por filtragem. Após lavagem do retido, recupera-se no filtrado, o composto organossilícico com grupamentos azo de fórmula (III*). De acordo com este documento, o sistema oxidante NBS - piridina está em excesso (10% molar) em relação ao precursor.

Por fim, o produto final não está puro. Ele contém resíduos indesejáveis e prejudiciais, notadamente, em termos de higiene industrial e de ecotoxicidade por um lado, e, por outro lado, em termos de desempenhos nas aplicações.

Este processo conhecido possui pelo menos quatro inconvenientes.

1. A utilização de NBS sólido é um fator operacional muito prejudicial em um processo industrial.

2. Este processo é perfectível em termos de rendimento e de produtividade.

3. Este processo é relativamente dispendioso e deveria ser melhorado no plano econômico.

4. Por último, a qualidade do produto final (I *, II *, III*) obtido deixa a desejar em particular em relação à pureza e mais precisamente em se tratando da presença de resíduos piridínicos indesejáveis no produto final. Estes resíduos são prejudiciais para a qualidade do produto final, notadamente por um lado, em termos de higiene industrial e de ecotoxicidade, e, por outro lado, em termos de desempenhos nas aplicações destes compostos organossilícicos funcionalizados, de preferência com grupo(s) azo ativado(s).

Neste estado da técnica, um dos objetivos essenciais da presente invenção é propor um processo aperfeiçoado de preparação de compostos organossilícicos com grupamento(s) azo, por oxidação do grupamento hidrazina de um precursor em grupamento azo.

Outro objetivo essencial da invenção é fornecer um processo de preparação de compostos organossilícicos com grupamento(s) azo, que permita livrar-se de reativos sólidos como o NBS sólido, que complicam em algum lugar o processo, notadamente para a incorporação ao meio reacional.

Outro objetivo essencial da invenção é fornecer um processo de preparação de compostos organossilícicos com grupamento(s) azo, que

sejam mais eficientes que esses da arte anterior, notadamente em termos de produtividade e de rendimento azoalcoxissilano visado.

Outro objetivo essencial da invenção é fornecer um processo de preparação de compostos organossilícicos com grupamento(s) azo, que seja econômico.

Outro objetivo essencial da invenção é fornecer um processo de preparação de compostos organossilícicos com grupamento(s) azo, que permita otimizar a qualidade do produto final, notadamente no que se refere à pureza em compostos organossilícicos e sobretudo reduzindo ao estado de vestígios, ou até mesmo suprimindo os resíduos indesejáveis da base empregada, e notadamente os resíduos piridínicos quando a base compreende a piridina. Isto feito, melhora-se o processo no plano da qualidade do produto final, da higiene industrial e das repercussões sobre o meio-ambiente.

Outro objetivo essencial da presente invenção é fornecer novos compostos organossilícicos com grupamento(s) azo, com teor reduzido em resíduos piridínicos.

Estes objetivos, dentre outros, são atingidos pela invenção que se refere, muito primeiramente, um processo de preparação de compostos organossilícicos que compreendem um ou vários compostos, idênticos ou diferentes entre si, de fórmula (I) detalhada abaixo:

$$[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m[(G^0)_2Si0_{2/2}]_n\,[G^oSiO_{3/2}]_0\,[SiO_{4/2}]_p\,[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q$$

(I)

na qual:

- m, n, o, p representam, cada um, um número inteiro ou fracionário igual ou superior a 0;

- q representa um número inteiro ou fracionário igual ou superior a 1;

- a representa um número inteiro escolhido dentre 0, 1, 2 e 3;

- a' representa um número inteiro escolhido dentre 0, 1 e 2;

- a soma a + a' se situa no intervalo que vai de 0 a 3 com as condições de acordo com as quais:

- (C1) - quando a = 0, então:

→ seja pelo menos um dos m, n, o, p um número diferente de 0 (zero) e q é igual ou superior a 1;

→ seja q superior a 1 e cada um dos m, n, o, p tem valor qualquer,

→ e pelo menos um dos símbolos G^0 responde à definição dada a seguir para G^2;

-(C2)- e quando a + a' = 3, então m = n = o: =: p = 0 (zero);

- os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um dos grupos que correspondem a G^2 ou G^1;

- os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, representam cada um: um grupo hidroxila, um grupo monovalente hidrolisável ou dois G^2 formam juntos e com o silício ao qual estão ligados, um ciclo que tem 3 a 5 cadeias hidrocarbonadas e podendo compreender pelo menos heteroátomo, pelo menos uma dessas cadeias que podem igualmente ser uma cadeia de pelo menos outro ciclo hidrocarbonado ou aromático;

- os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, representam cada um: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; ou um grupo que representa uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima;

- o símbolo Z representa um radical divalente escolhido dentre: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; e um grupo que apresenta uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima; o referido radical divalente sendo eventualmente substituído ou interrompido por um

átomo de oxigênio e/ou um átomo de enxofre e/ou um átomo de nitrogênio, o referido átomo de nitrogênio que leva 1 grupo monovalente escolhido dentre: um átomo de hidrogênio; um átomo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; e um grupo que apresenta uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima;

- o símbolo A representa:

+ um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; ou um grupo que representa uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima;

+ um grupo -X-G^3 onde: X representa -O-, -S- ou -NG^4- com G^4 tomando qualquer uma das significações dadas acima para G^1; G^3, idêntico ou diferente de G^4, representa qualquer um dos grupos definidos para G^1; os substituintes G^3 e G^4 do grupo -NG^4G^3 que podem, além disso, formar juntos e com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados um ciclo único que tem de 5 a 7 cadeias, comportando no ciclo 3 a 6 átomos de carbono, 1 ou 2 átomo(s) de nitrogênio e eventualmente 1 ou 2 dupla(s) ligação(ões) insaturada(s);

ou, quando q = 1, um grupo $[\text{-Z-SiO}_{(3\text{-a-a'})/2}(G^2)_a(G^1)_{a'}]$ $[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m$ $[(G^0)_2Si0_2/_2]_n$ $[G^0SiO_{3/2}]_0$ $[SiO_{4/2}]_p$ no qual os símbolos Z, G^1, G^2, a, a', m, n, o, e p possui as definições indicadas acima;

→ este processo sendo do tipo deste que consiste

• empregar pelo menos em um precursor (II) de pelo menos um composto organossilícico (I), o referido precursor que responde à fórmula (II) seguinte:

$$[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m\,[(G^0)_2Si0_{2/2}]_n\,[G^0SiO_{3/2}]_O\,[SiO_{4/2}]_p[(G^2)_a(G^1)_{a'}(\text{Z-CO-HN-NH-CO-A})SiO_{(3\text{-a-a'})/2}]$$

(II)

na qual os símbolos G^0, G^1, G^2, Z, A, m, n, o, p, a, a' e q são tais como definidos acima em legenda da fórmula (I),

- oxidar o grupamento hidrazino do precursor (II) em grupamento azo próprio ao composto organossilícico com grupo(s) azo ativado(s) (I), com ajuda de um sistema oxidante que compreende pelo menos um oxidante (Ox) e pelo menos uma base (B)
- e, no caso onde a condição - (C1) - se aplica, fazer intervir um reativo suplementar escolhido dentre silanos (tomados sozinhos ou em mistura entre si) de fórmula (III):

$$(G^0)_{4-pl}Si\ (G^{2'})_{pl}$$

na qual:

* os símbolos G^0 idênticos ou diferentes, representam cada um: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; ou um grupo que representa uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como definida acima; ou um resto polissiloxano;

* os símbolos G^2 sendo idênticos ou diferentes e representando um grupamento monovalente hidrolisável que responde a mesma definição que esta dada supra para os símbolos G^2 descritos em relação com a fórmula (I),

* p1 representa um número inteiro escolhido dentre 1 e 2, de preferência 1;

→ e este processo sendo caracterizado pelo fato de que:

1) Ox é escolhido dentre os oxidantes aptos a oxidar uma função hidrazina em função azo, à exclusão ou não da N-bromosuccinimida (NBS), de preferência entre os halogênios, os derivados halogenados e suas misturas, e, mais preferencialmente ainda no grupo que compreende: o bromo, a hipoclorito de terciobutila, o ácido tricloroisocianúrico, o cloro e as

suas misturas;

2) e/ou Ox (eventualmente B) é (são) empregado(s) em quantidades estequiométricas em relação ao precursor (II);

3) e/ou se submete os compostos organossilícicos (I) assim preparados a um pós-tratamento de purificação que visa eliminar notadamente os eventuais resíduos indesejáveis da base B utilizada;

com a condição de acordo com a qual, no caso onde o NBS não é excluído, a característica 1) é combinada à característica 2) e/ou a característica 3).

É mérito dos inventores ter encontrado uma alternativa aos reativos oxidantes NBS conhecidos neste tipo de reação, sem prejudicar os desempenhos do processo (rendimento/produtividade), nem à qualidade do produto, e, ao mesmo tempo permitindo ao processo se tornar mais econômico.

Além disso, estes compostos (I) obtidos pelo processo de acordo com a invenção são notavelmente puros. Em particular, estes compostos não comportam nada ou pouco (vestígios não detectáveis) resíduos indesejáveis que provêm, por exemplo, da base B, tais como resíduos piridínicos quando B compreende a piridina.

Sem querer estar vinculado pela teoria, é possível que esta pureza seja a origem da excelente estabilidade constatada para estes compostos (I) provenientes do processo bifásico de acordo com a invenção. Por "estabilidade", entende-se notadamente estabilidade ao armazenamento em particular em condições úmidas, mas sobretudo estabilidade ao calor.

De acordo com uma modalidade variante ou cumulativa, é previsto utilizar Ox em quantidade estequiométrica em relação ao precursor (II), enquanto que no processo conhecido de acordo com o pedido FR-A-2340323 o oxidante está em excesso.

De preferência, Ox é escolhido dentre os halogênios, os

derivados halogenados e as suas misturas, e, mais preferencialmente ainda no grupo que compreende: o bromo, a hipoclorito de terciobutila, o ácido tricloroisocianúrico, o cloro e as suas misturas.

De acordo com uma modalidade particular do processo de acordo com a invenção, utiliza-se uma base B que compreende a piridina em quantidade estequiométrica em relação ao precursor (II). Este uso de piridina em quantidade limitada representa um progresso significativo em relação a arte anterior, pois, como já explicado supra, a piridina forma resíduos indesejáveis muito difíceis de eliminar dos compostos organossilícicos finais (I).

Em conformidade com um modo de emprego interessante, que permite a otimização da pureza dos compostos organossilícicos finais (I) visados, é proposto um pós-tratamento em uma ou várias etapas que permitem melhorar significativa a qualidade dos compostos organossilícicos finais (I), contribuindo para a eliminação total ou quase-total dos resíduos indesejáveis que provêm, por exemplo, da base B, em particular dos resíduos piridínicos susceptíveis de estarem presentes quando a base B compreende a piridina. Este pós-tratamento é ainda mais notável **quando** não afeta o rendimento e/ou a produtividade em compostos organossilícicos finais (I).

O processo de acordo com a invenção de preparação dos compostos organossilícicos com grupamento azo (I), pode se inscrever em um processo de síntese que comporta pelo menos as seguintes etapas:

(i): faz-se reagir um silano precursor de fórmula (IV):

$$[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m\ [(G^0)_2Si0_{2/2}]_n\ [G^0SiO_{3/2}]_0\ [SiO_{4/2}]_p\ [(G^2)_a(G^1)_{a'}\ L^1SiO_{(3-a-a')/2}]q$$

(IV)

com um derivado hidrazo precursor de fórmula (V):

$$L^2\text{-NH-NH-CO-A}$$

(V)

fórmulas nas quais os símbolos G^0, G^1, G^2, m, n, o, p, q, a, a' e

A são tal como definidos acima, e L^1 e L^2 representam grupos cuja estrutura e a funcionalidade são tais que estes grupos são capazes de reagir um com o outro para dar nascimento ao encadeamento central -Z-CO- de maneira a conduzir aos precursores de fórmula (II):

$$[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m\,[(G^0)_2Si0_{2/2}]_n\,[G^0SiO_{3/2}]_o\,[SiO_{4/2}]_p\,[(G^2)_a(G^1)_a(Z\text{-}CO\text{-}HN\text{-}NH\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q \quad (II)$$

(ii): ao precursor de fórmula (II) faz-se sofrer uma reação de oxidação do grupo hidrazo - HN-NH – em grupo azo -N=N-.

A oxidação da etapa (ii) corresponde ao processo de preparação de acordo com a presente invenção.

Para a preparação, por exemplo, compostos organossilícicos com grupamento azo (I), na estrutura dos quais o símbolo Z representa então o radical divalente $-(CH_2)_3-NH-$, o esquema de síntese que é aplicado pode ser o seguinte:

(i): faz-se reagir um silano precursor de fórmula (IV):

$$[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n[G^0SiO_{3/2}]_o[SiO_{4/2}]_p[(G^2)_a(G^1)_{a'}SiO_{(3-a-a')/2}L^1\text{-}(CH_2)_3\text{-}NCO]_q \quad (IV)$$

com um derivado hidrazo precursor de fórmula (V):

$$H_2N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}A \quad (V)$$

para obter o composto hidrazo de fórmula (II):

$$[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n[G^0SiO_{3/2}]_o\,[SiO_{4/2}]_p\,[(G^2)_a(G^1)_{a'}SiO_{(3-a-a')/2}\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}A \quad (II)$$

(ii): ao composto de fórmula (II) faz-se sofrer uma reação de oxidação do grupo hidrazo -HN-NH- em grupo azo -N=N-.

Em resumo, a etapa (i) de obtenção do precursor (II) e a etapa (ii) de oxidação de (II) em (I) são conformes com a metodologia geral seguinte:

ETAPA (i):

- Emprego derivado hidrazo precursor de fórmula (V) e solvente, a temperatura ambiente no reator, sob atmosfera inerte.

- Agitação com várias centenas de **RPM** e aquecimento T = 40 - 100°C.

- Adição do silano precursor de fórmula (IV) em várias dezenas de minutos.

- Reação durante várias horas sob agitação T = 40-100°C antes do retorno à temperatura ambiente.

-Repouso de algumas horas a temperatura ambiente.

- Recuperação precursor fórmula (II) sólido (por exemplo), filtragem, lavagem, secagem.

ETAPA (ii):

• Emprego do precursor (II), do solvente orgânico, do tampão aquoso e/ou da água e/ou do adjuvante (A) a temperatura ambiente no reator, sob atmosfera inerte.

•Adição do oxidante (Ox) e (B^0), (B1) no reator simultaneamente, em pequenas quantidades (e.g. gota a gota) e muito lentamente (alguns minutos em várias horas, e.g. em 0,5-2 hora), a temperatura inferior a 30°C de preferência a temperatura ambiente

• Agitação a temperatura ambiente durante várias horas

• Extração fase aquosa e ajuntamento fase orgânica

• Separação fase orgânica

• Eventualmente secagem.

• Eventualmente filtragem

• Concentração.

• Recuperação composto organossilícico com grupo azo ativado (I).

De preferência, a purificação dos compostos organossilícicos (I) é realizada pelo emprego de um pós-tratamento que permite reduzir, até

mesmo suprimir o teor em impurezas. Estes últimos podem, por exemplo, provir além da base B. Assim, quando a base B contém a piridina, os resíduos podem ser piridínicos, os quais são particularmente indesejáveis do ponto de vista da higiene industrial e dos desempenhos dos compostos (I) nas aplicações.

Assim, de acordo com uma modalidade preferida da invenção, o pós-tratamento consiste essencialmente em colocar em contato os compostos organossilícicos (I) com um captador de impurezas, este captador sendo selecionado:

• dentre os suportes com afinidade iônica, de preferência entre aqueles que pertencem ao grupo que compreende: o negro de fumo;

• e/ou entre os suportes com afinidade química, de preferência entre esses que pertencem ao grupo que compreende: as resinas com caráter ácido.

Mais preferencialmente ainda, o pós-tratamento consiste essencialmente:

a) misturar um suporte com afinidade iônica, de preferência o negro de fumo, com uma solução orgânica de agente de carga, a razão de 0,1 a 20% em peso, de preferência a razão de 1 a 10% em peso de apoio com afinidade iônica em relação ao agente de carga,

b) deixar em contato de preferência sob agitação de alguns minutos à várias horas,

c) separar o suporte carregado em impurezas da solução de agente de carga, de preferência por filtragem,

d) eliminar o solvente de preferência por evaporação,

e) misturar um suporte com afinidade química, de preferência uma resina de caráter ácido (vantajosamente uma resina ligeiramente ácida do tipo IR50), com uma solução orgânica do agente de carga, a razão de 0,01 a 10% em peso, de preferência a razão de 0,1 a 5% em peso de suporte com

afinidade química em relação ao agente de carga,

f) deixar em contato, de preferência, sob agitação de alguns minutos a várias horas,

g) separar o suporte carregado em impurezas da solução de agente de carga, de preferência por filtragem,

h) eliminar o solvente de preferência por evaporação

as etapas e) a h) podendo eventualmente ser realizadas antes das etapas a) a d) ou simultaneamente.

Com efeito, as etapas a) a d) constituem um primeiro tratamento e as etapas e) a h) um segundo tratamento, estes dois tratamentos podem ser empregados simultaneamente ou sucessivamente em qualquer ordem.

Além disso, é possível que o pós-tratamento empregado no processo de acordo com a invenção compreenda um apenas destes dois tratamentos a) a d), por um lado, e e) a h), por outro lado.

Para além das condições operacionais gerais descritas acima, convém se ater um pouco mais sobre os compostos (I) organossilícicos com grupamento(s) funcional(is) azo ativado(s) (I), obtidos ou susceptíveis de ser obtidos por este processo de acordo com a invenção.

Como indicado supra, estes compostos (I) são isentos ou quase-isentos (vestígios indetectáveis) de impurezas, notadamente de resíduos piridínicos. A invenção visa então a título de produtos novos, compostos (I) organossilícicos com grupamento(s) funcional(is) azo ativado(s) (I), susceptíveis de ser obtidos pelo processo de acordo com a invenção caracterizados pelo fato de que são isentos ou quase isentos (vestígios indetectáveis) de impurezas, notadamente de resíduos piridínicos.

De preferência, estes novos compostos organossilícicos (I) podem ser caracterizados por um teor (% em peso) em resíduos piridínicos inferiores ou iguais a 0,3, de preferência a 0,2, e, mais preferencialmente

ainda, 0,1.

Estes compostos (I) organossilícicos com grupamento(s) funcional(is) azo ativado(s) (I), susceptíveis de ser obtidos pelo processo de acordo com a invenção, são igualmente caracterizados pelo fato de que são estáveis ao calor e.g. a temperaturas compreendidas entre 80-180°.

A invenção refere-se igualmente a título de produtos de novos, os compostos (I) organossilícicos com grupamento(s) funcional(is) azo ativado(s) (I) caracterizados por uma taxa de hidrólise/condensação (% molar) funções G^2 inferior ou igual a 40, de preferência a 10, e, mais preferencialmente ainda, a 1.

Além disso, retorna-se no que segue sobre o significado dos símbolos da fórmula (I) supra.

Muito primeiramente, deve-se ainda compreender que o grupamento (Z-CO-N=N-CO-A) é ligado ao átomo Si do motivo $SiO_{(3-a-a')/2}$ por meio do radical divalente -Z-.

Além disso, por grupo hidrocarbonado alifático, entende-se, na acepção da invenção, um grupo linear ou ramificado, de preferência que compreende de 1 a 25 átomos de carbono, eventualmente substituído.

Vantajosamente, o referido grupo hidrocarbonado alifático compreende de 1 a 18 átomos de carbono, melhor de 1 a 8 átomos de carbono e melhor ainda de 1 a 6 átomos de carbono.

A título de grupo hidrocarbonado alifático saturado, podem-se citar os grupos alquila, como os radicais metila, etila, propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, pentila, isopentila, neopentila, 2-metilbutila, 1-etilpropila, hexila, iso-hexila, neo-hexila, 1-metilpentila, 3-metilpentila, 1,1-dimetilbutila, 1,3-dimetilbutila, 2-etilbutila, 1-metil-l-etilpropila, heptila, 1-metil-hexila, 1-propilbutila, 4,4-dimetilpentila, octila, 1-metil-heptila, 2-etil-hexila, 5,5-dimetil-hexila, nonila, decila, 1-metilnonila, 3,7-dimetiloctila e 7,7-dimetiloctila, hexadecila.

Os grupos hidrocarbonetos alifáticos insaturados compreendem uma ou várias insaturações, de preferência uma, duas ou três insaturações de tipo etilênico (de dupla ligação) e/ou acetilênico (tripla ligação).

Exemplos são os grupos alcenila ou alcinila que derivam dos grupos alquila definidos acima por eliminação de dois átomos de hidrogênio, ou mais. De maneira preferida, os grupos hidrocarbonetos alifáticos insaturados compreendem uma só insaturação.

No quadro da invenção, entende-se por grupo carbocíclico, um radical monocíclico ou policíclico, eventualmente substituído, de preferência em C_3-C_{50}.

De maneira vantajosa, trata-se -se de um radical em C_3-C_{18}, de preferência mono-, bi - ou tricíclico. Quando o grupo carbocíclico compreende mais de um núcleo cíclico (caso dos carbociclos policíclicos), os núcleos cíclicos são condensados dois a dois. Dois núcleos condensados podem ortocondensados ou pericondensados.

O grupo carbocíclico pode compreender, salvo indicações em contrário, uma parte saturada e/ou uma parte aromática e/ou uma parte insaturada.

Exemplos de grupos carbocíclicos saturados são os grupos cicloalquila. De maneira preferida, os grupos cicloalquila estão em C_3-C_{18}, melhor ainda em C_5-C_{10}. Podem-se citar notadamente os radicais ciclopentila, ciclo-hexila, ciclo-heptila, ciclooctila, adamantila ou norbornila.

O carbociclo insaturado ou qualquer parte insaturada de tipo carbocíclico apresenta uma ou várias insaturações etilênicas, de preferência uma, duas ou três. Ele apresenta vantajosamente de 6 a 50 átomos de carbono, melhor ainda de 6 a 20, por exemplo, de 6 a 18 exemplos de carbociclos insaturados são os grupos cicloalcenilas em C_6-C_{10}.

Exemplos de radicais carbocíclicos aromáticos são os grupos

(C_6-C_{18})arilas, melhor ainda (C_6-C_{12})arilas e notadamente fenila, naftila, antrila e fenantrila.

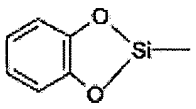
Um grupo que apresenta ao mesmo tempo uma parte alifática hidrocarbonada tal como definida acima e uma parte carbocíclica tal como definida acima é, por exemplo, um grupo arilalquila tal como benzila, ou um grupo alquilarila tal como tolila.

Os substituintes dos grupos ou partes alifáticas hidrocarbonadas e grupos ou partes carbocíclicas são, por exemplo, grupos alcoxi nos quais, a parte alquila é de preferência tal como definida acima.

Por grupo monovalente hidrolisável do qual se falou supra a propósito dos símbolos G^2, entende-se grupos como, por exemplo: os átomos de halogênio, notadamente o cloro; os grupos – O-G^7 e -O-CO-G^7 onde G^7 representa: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado, ou um grupo carbocíclico, saturado, insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico, ou um grupo que apresenta uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como definida acima, G^7 podendo ser eventualmente halogenado e/ou substituído por um ou vários alcoxi; os grupos -O-N=CG^8G^9 nos quais G^8 e G^9 tomam independentemente qualquer uma das significados dadas acima para G^7, G^8 e G^9 que pode ser halogenados e/ou eventualmente substituídos por um ou vários alcoxi; os grupos -O-NG^8G^9 nos quais G^8 e G^9 são tais como definidos acima.

Vantajosamente, grupo similar monovalente hidrolisável é um radical: alcoxi, linear ou ramificado, em C_1-C_8 eventualmente halogenado e/ou eventualmente substituído por um ou vários (C_1-C_8)alcoxi; aciloxi em C_2-C_9 eventualmente halogenado ou eventualmente substituído por um ou vários (C_1-C_8)alcoxi; cicloalquiloxi em C_5-C_{10}; ou ariloxi em C_6-C_{18}. A título de exemplo, o grupo hidrolisável é metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, metoximetoxi, etoxietoxi, metoxietoxi β-cloropropoxi ou β-cloroetoxi ou ainda acetoxi.

Como grupos carbocíclicos monovalentes que podem formar juntos, na fórmula (I), dois substituintes G^2 e o átomo de silício ao qual estão ligados, citar-se-á, por exemplo, os ciclos:



Como ciclos únicos que podem formar juntos por um lado os substituintes G^3 e G^4 do átomo de nitrogênio presente no símbolo A da fórmula (I) e por outro lado os substituintes R^2 e R do átomo de nitrogênio presente no símbolo J da fórmula (III), citar-se-á, por exemplo, os ciclos seguintes onde a valência livre é levada por um átomo de nitrogênio: o pirrol, imidazol, o pirazol, a pirrolidina a Δ2-pirrolina, a imidazolidina, a Δ2-imidazolina, a pirazolidina, Δ3-pirazolina, a piperidina; exemplos preferidos são: o pirrol, a imidazol e o pirazol.

Nas formas F1 preferidas da fórmula (I):

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, respondem a mesma definição que a dada a seguir para os radicais G^1 ou G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, representam cada um:" um radical alquila, linear ou ramificado, em C_1-C_8; um radical cicloalquila em C_5-C_{10} ou um radical arila em C_6-C_{18};

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, representam cada um: um radical alcoxi, linear ou ramificado, em C_1-C_8, eventualmente substituído por um ou vários (C_1- C_8)alcoxi;

• Z representa o radical divalente Z'-Z" - onde:

- Z' representa: uma cadeia alquileno em C_1-C_8; um grupo cicloalquileno saturado em C_5-C_{10}; um grupo arileno em C_6-C_{18}; ou um grupo divalente constituído de uma combinação de pelo menos dois destes radicais;

- Z" representa: -O- ou -NR^4-, com R^4 sendo: um átomo de hidrogênio; um radical alquila, linear ou ramificado, em C_1-C_8; um radical cicloalquila em C_5-C_{10}; um radical arila em C_6-C_{18}; ou um radical (C_6-

Ci8)aril-(C_1-C_8)alquila;

• A designa um grupo -O-G^3 ou –NG^4G^3 onde G^3 e G^4, idênticos ou diferentes entre si, representam cada um: um radical alquila, linear ou ramificado, em C_1-C_8; um radical cicloalquila em C_5-C_{10} ou um radical arila em C_6-C_{18}.

Nas formas F2 mais preferidas da fórmula (I):

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, respondem a mesma definição esta dada abaixo para os radicais G^1 ou G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila;

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, metoximetoxi, etoxietoxi e metoxietoxi;

• Z representa o radical divalente Z'- Z" - onde:

- Z' representa: uma cadeia alquileno em C_1-C_8;

- Z" representa: -O- ou -NR^4-, com R^4 escolhido no grupo formado pelo: hidrogênio, radicais metila, etila, propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, pentila, hexila, ciclo-hexila, e benzila;

• A designa um grupo -O-G^3 ou -NG^4G^3 onde G^3 e G^4, idênticos ou diferentes entre si, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila.

Nas formas F3 ainda mais preferidas da fórmula (I):

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um dos radicais escolhidos a seguir para G^1 ou G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila;

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, são escolhidos no

grupo formado pelos radicais metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi e n-butoxi;

• Z representa o radical divalente Z'- Z" - onde:

- Z' é escolhido no grupo formado pelos radicais divalentes metileno, etileno e propileno;

- Z" representa: -O- ou - NR^4- com R^4 sendo um átomo de hidrogênio;

• A designa um grupo -O-G^3 onde G^3 é escolhido no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila.

De acordo com uma realização de predileção, os compostos organossilícicos funcionalizados de fórmula geral (I) são escolhidos no grupo das espécies seguintes: "

• (i) organossilanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' =3; m = n = o = p = 0 (zero); e q = 1;

• (2i) oligômeros siloxanos funcionalizados que correspondem à fórmula (I) na qual: a + a' = 1 ou 2; m se situa no intervalo que vai de 1 a 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;

• (3i) misturas de pelo menos uma espécie (i) e/ou pelo menos uma espécie (2i).

Os oligômeros siloxanos (2i) constituem um subgrupo de compostos de fórmula (I).

Este subgrupo é proveniente de um grupo de compostos de fórmula (I) que correspondem à condição - (C1) - do processo de acordo com a invenção, a saber, quando a = 0, então:

→ seja pelo menos um dos m, n, o, p um número diferente de 0 (zero) e q é igual ou superior a 1;

→ seja q superior a 1 e cada um dos m, n, o, p tendo valor qualquer, e pelo menos um dos símbolos G^0 responde a definição dada a seguir para G^2.

Para obter estes compostos (I) que satisfaçam a condição -

(C1)-, convém empregar um reativo suplementar (III) durante a oxidação correspondente.

A quantidade de reativo suplementar (III) empregada não é crítica, mas é preferível, em conformidade com a invenção, que esta quantidade, em relação ao precursor (II), seja de pelo menos 0,1IM, de preferência de pelo menos 1M até a 100M ou mais, e, mais preferencialmente ainda, ou seja, compreendida entre 1 e 10M.

Um exemplo de reativo suplementar (III) é o trimetiletoxissilano.

Vantajosamente, as espécies (2i) se subdividem-se sob-espécies:

- (2i.1) oligômeros siloxanos funcionalizados que correspondem à fórmula (I) na qual: a + a' = 2; m = 1; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;
- (2i.2) oligômeros siloxanos funcionalizados que correspondem à fórmula (I) na qual: a + a' = 1; m = 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1.

De acordo com uma declinação interessante da realização de predileção, os compostos organossilícicos funcionalizados de fórmula geral (I) é escolhidos no grupo das seguintes (sub)espécies:

- (i) organossilanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 3, m = n = o = p = 0 (zero); e q = 1;
- (2i.1) oligômeros siloxanos funcionalizados que correspondem à fórmula (I) na qual: a + a' = 2; m = 1; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;
- (2i.2) oligômeros siloxanos funcionalizados que correspondem à fórmula (I) na qual: a + a' = 1; m = 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1.
- (3i) misturas de pelo menos uma espécie(s) (i) e/ou pelo

menos uma sub-espécie(s) (2i.1) e/ou pelo menos sub-espécie(s) (2i.2).

Nesta declinação, compostos organossilícicos funcionalizados de fórmula geral (I) particularmente preferidos são os formadas por uma mistura (3i) de pelo menos uma espécie(s) (i) e/ou pelo menos sub-espécie(s) (2i.l) e/ou pelo menos sub-espécie(s) (2i.2).

Na prática, é possível que os compostos organossilícicos de acordo com a invenção compreendem pelo menos uma mistura (3i) que inclui compostos (i) e/ou (2i.1) e/ou (2i.2) de fórmula (I) na qual:

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, respondem às definições dadas abaixo para G^1, G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila;

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi e n-butoxi;

• A designa um grupo -O-G^3 onde G^3 é escolhido no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila.

• Z representa o radical divalente Z'-NR^4- onde:

- Z' é escolhido no grupo formado pelos radicais divalentes metileno, etileno e propileno;

- R^4 é um átomo de hidrogênio.

A invenção refere-se igualmente a compostos organossilícicos de fórmula geral (I), susceptíveis de ser obtidos pelo processo de acordo com a invenção, tomada em si e escolhidos no grupo das seguintes espécies:

• (i) organossilanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 3; m = n = o = p = 0 (zero); e q = 1, à exclusão, no caso onde as espécies (i) são tomadas as duas sozinhas, compostos organossilícicos de fórmula (I *), (II *) ou (III *) tais como definidos acima;

• (2i) oligômeros siloxanos funcionalizados correspondendo à

fórmula (I) na qual: a + a' = 1 ou 2; m se situa no intervalo que vai de 1 a 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;

• (3i) misturas de pelo menos uma espécie (i) e/ou pelo menos uma espécie (2i).

Dado que não se utiliza reativo suplementar (III), os compostos produzidos são silanos da espécie (i) ou, em outras palavras os que respondem à fórmula (II) seguinte:

$$(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}$$

(I')

na qual

→ a representa um número inteiro escolhido dentre 1, 2 e 3;

→ a' representa um número inteiro escolhido dentre 0, 1 e 2;

→ a + a' = 3;

→ os símbolos G^1, G^2, Z e A respondem às mesmas definições que as dadas acima para as formas F1, F2 ou F3 preferidas.

Mais preferencialmente ainda, os silanos de fórmula (I) nos quais a representa um número inteiro igual a 3 e os símbolos G^1, G^2, Z e A respondem às mesmas definições que as dadas acima para a forma F3 preferida.

Como exemplos de silanos (i) de fórmula (I') que convêm muito particularmente, citar-se-á notadamente as espécies de tipo (i) onde a=3, a'=0, m=n=o=p=0 e q=1, de fórmulas: (i_a): $(C_2H_5O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOC_2H_5$

(i_b): $(C_2H_5O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOCH_3$

(i_c): $(CH_3O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOC_2H_5$

(i_d): $(n\text{-}C_4H_9O)_3Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOC_2H_5$

(i_e): $(C_2H_5O)_2(Me_3SiO)Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOC_2H_5$

(i_f): $(C_2H_5O)_2(Me_3SiO)Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOCH_3$

(i_g): $(CH_3O)_2(Me_3SiO)Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOC_2H_5$

(i_h): $(n\text{-}C_4H_9O)_2(Me_3SiO)Si\text{-}(CH_2)_3\text{-}NH\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}COOC_2H_5$

A invenção será melhor compreendida e as suas vantagens surgirão ainda dos exemplos que seguem e que ilustram o alcance e as vantagens do processo e os novos produtos acima definidos.

Estes exemplos descrevem:

• Exemplo 1: modo de realização com Ox = NBS e Ox & B são utilizados em quantidades estequiométricas em relação ao Precursor (II)

• Exemplo 2: modo de realização com Ox = Br_2 e Ox é utilizado em quantidade estequiométrica em relação ao Precursor (II). B é utilizado em quantidade estequiométrica em relação ao HBr liberado

• Exemplo 3: Pós-tratamento etapas a) a d) e depois etapas e) a h)

Estes exemplos abaixo mostram então que:

• O NBS e a piridina podem ser utilizados em quantidades estequiométricas em relação ao precursor. Este resultado é particularmente interessante porque a piridina em excesso é eliminada muito dificilmente do meio

• O bromo pode vantajosamente substituir o NBS de um ponto de vista do custo mesmo que sua utilização imponha duplicar a quantidade de piridina (há neste caso duas vezes mais ácido bromídrico a prender).

• Um pós-tratamento em uma ou várias etapas permite de melhorar a qualidade do produto final contribuindo para a eliminação quase total dos resíduos piridínicos sem degradação do teor em Silcaf da amostra.

Exemplo 1: Utilização do sistema NBS/Piridina estequiométrica

Cargas:

Precursor (II	20,0 g	57 mmol
Ox = N-Bromosuccinimida 99%	10,13g	57mmol
B= Piridina	4,5 g	57 mmol
Solvente = Diclorometano	100mL	/

• O precursor, a piridina e o diclorometano são carregados em

um reator tarado que é colocado sob céu de argônio; o meio reacional é homogêneo praticamente incolor.

• A N-Bromosuccinimida (NBS) é adicionada em 30 minutos à espátula. A temperatura é mantida inferior a 25°C. A partir da primeira adição de NBS, o meio reacional torna-se cor de laranja vivo.

• O meio reacional é mantido sob agitação a temperatura ambiente durante 2 horas após o fim da adição do NBS.

• O meio reacional é concentrado sob pressão reduzida ao evaporador giratório

• O resíduo, que se apresenta sob forma de pasta alaranjada, é retomado por 100 mL de uma mistura heptano/iPr_2O (1/1: vol/vol) e depois filtrado sobre vidro sinterizado (125 mL) de porosidade 4. O bolo de filtragem é lavado por 4 vezes 25 mL suplementares da mistura de solvente precedente

• As águas-mãe são filtradas uma segunda vez sobre o bolo. O filtrado é concentrado sob pressão reduzida.

• Um líquido cor de laranja vivo inodoro é obtido: m = 18,8 g. Este líquido é analisado por RMN (ver tabela 1).

Exemplo 2: Substituição do NBS pelo Bromo

Cargas:

• Precursor (II)	10,0 g	28,5 mmol
• Ox = Bromo	4,55g	28,5 mmol
• B= Piridina	4,5 g	57 mmol
• Solvente = Diclorometano	60 mL	/

• o precursor, a piridina e 45 mL diclorometano são carregados em um reator tarado que é colocado sob céu de argônio; o meio reacional é homogêneo praticamente incolor.

• Uma solução de Bromo em 15 mL diclorometano é derramada no reator em 45 minutos. A temperatura é mantida inferior a 25°C. Durante o derramamento do Bromo, o meio reacional toma progressivamente uma tonalidade cor de laranja viva

• O meio reacional é mantido sob agitação a temperatura ambiente durante 2 horas após o fim do derramamento

• O meio reacional é concentrado sob pressão reduzida ao evaporador giratório

• O resíduo, que se apresenta sob forma de pasta alaranjada, é retomado por 45 mL de uma mistura heptano/iPr^2O (1/1: vol/vol) e depois filtrado sobre vidro sinterizado (125 mL) de porosidade 4. O bolo de filtragem é lavado por 2 vezes 10 mL suplementares da mistura de solvente precedente

• As águas-mãe são filtradas uma segunda vez sobre o bolo. O filtrado é concentrado sob pressão reduzida.

• Um líquido cor de laranja vivo inodoro é obtido: m = 9,8 g.

Exemplo	Azoalcoxissilano	Precursor (II)	Outras impurezas	Resíduos Piridínicos
1	94,5%	0,2%	succinimida 5%	0,35%
2	>96%	-	-	0,2%

(i) Mistura de piridina e bromoidrato de piridínio

Tabela 1: Composição molar comparativa determinada por RMN (% molar)

Exemplo 3: Eliminação dos resíduos piridínicos

De um ponto de vista da higiene industrial e ecotoxicidade, a presença de resíduos piridínicos é problemática. É então particularmente interessante dispor de amostras que contenham uma quantidade mínima destes compostos.

Os resíduos piridínicos constituídos por uma mistura de bromidrato de piridínio e de piridina, um duplo tratamento foi encarado:

1) pelo Negro de fumo a fim de absorver as impurezas de tipo iônico.

2) por uma resina ligeiramente ácida (IR50, por exemplo) previamente seca a fim de aprisionar quimicamente a piridina.

O tratamento ao Negro 2S é realizado de acordo com o protocolo operacional seguinte:

• a) Diluição do Silcaf no diclorometano

• b1) adição de Negro 2S seco a razão de 6% em peso em relação ao Silcaf anexado

• b2) agitação 2 horas a temperatura ambiente

• c) Eliminação do Negro 2S por filtragem

• d) Evaporação do solvente sob pressão reduzida (exemplo 3A)

O tratamento à resina é realizado de acordo com o protocolo operacional seguinte:

• e) Diluição do Silcaf em diclorometano

• f1) adição da resina seca a razão de 2% em peso em relação ao Silcaf anexado

• f2) agitação 2 horas a temperatura ambiente

• g) Eliminação da resina por filtragem

• h) Evaporação do solvente sob pressão reduzida (exemplo 3B)

Exemplo	Resíduos piridínicos (em moles)					
	Antes tratamento		Após tratamento pelo Negro 2S		Após tratamento pela resina IR50	
	Natureza	Teor	Natureza	Teor	Natureza	Teor
3.A	Mistura	0,7%	Piridina	0,08%	/	/
3.B	N.D.(i)	N.D.	Pidirina	0,3%	N.D	<<0,1%

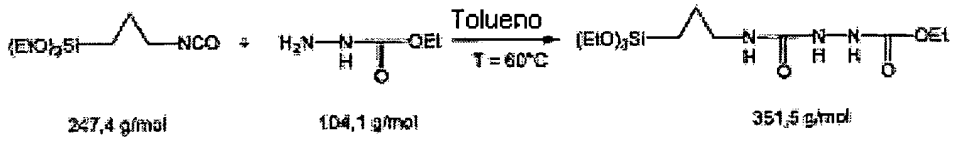
(i) N.D. = não determinado

Tabela 2: Evolução da natureza e o teor de resíduos piridínicos em função do tratamento

Os exemplos acima mostram que o tratamento ao negro 2S permite eliminar o bromidrato de piridínio enquanto que a resina permite aprisionar a piridina. Empregado em consecutivamente, estes dois tratamentos permitem então aceder à amostras isentas ou quase derivados piridínicos.

Exemplo 4: Síntese do precursor (II)

A via de síntese seguida ao laboratório é descrita, mas não exemplificada em vários documentos. Ela é explicitada sobre o esquema abaixo.



Cargas

• Isocianatopropiltrietoxissilano a 96% (ABCR) [precursor de silano (III)]	99,8 g	384 mmol
• Carbazato de etila [derivado hidrazo precursor (IV)]	41,2 g	384 mmol
• Tolueno Anidro (Aldrich)	384 mL	/

Protocolo operacional

• O carbazato de etila (IV) e o tolueno anidro são carregados com temperatura ambiente no reator tarado que é colocado sob céu de argônio

• O reator é colocado sob agitação a 300 rpm e a mistura reacional MR é em seguida aquecido a 60°C. (O MR se torna praticamente homogêneo a quente).

• Os 99,8 g silano (III) são em seguida adicionados em 60 minutos com ajuda de uma ampola de escoamento isobárica

• O MR é mantido 2 horas sob agitação a 60°C antes do retorno à temperatura ambiente

• O MR é deixado em repouso algumas horas a temperatura ambiente

• Um sólido branco cristaliza. É filtrado em seguida, lavado por 2 vezes 150mL de éter isopropílico e depois secado a vácuo. O sólido finalmente é colocado para secar a estufa a 60°C até o peso constante. m = 131,5 g.

• O produto que constitui o precursor (II) é analisado por RMN (pureza molar > 99%). Rendimento = 97,4%.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de compostos organossilícicos compreendendo um ou vários compostos, idênticos ou diferentes entre si, de fórmula (I) seguinte detalhada:

$$[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m[(G^0)_2Si0_{2/2}]_n\,[G^oSiO_{3/2}]_0\,[SiO_{4/2}]_p\,[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q \quad (I)$$

na qual:

- m, n, o, p representam, cada um, um número inteiro ou fracionário igual ou superior a 0;

- q representa um número inteiro ou fracionário igual ou superior a 1;

- a representa um número inteiro escolhido dentre 0, 1, 2 e 3;

- a' representa um número inteiro escolhido dentre 0, 1 e 2;

- a soma a + a' se situa no intervalo que vai de 0 a 3 com as condições de acordo com as quais:

- (C1) - quando a = 0, então:

→ seja pelo menos um dos m, n, o, p um número diferente de 0 (zero) e q é igual ou superior a 1;

→ seja q superior a 1 e cada um dos m, n, o, p tem valor qualquer,

→ e pelo menos um dos símbolos G^0 responde à definição dada a seguir para G^2;

-(C2)- e quando a + a' = 3, então m = n = o: =: p = 0 (zero);

- os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um dos grupos que correspondem a G^2 ou G^1;

- os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, representam cada um: um grupo hidroxila, um grupo monovalente hidrolisável ou dois G^2 formam juntos e com o silício ao qual estão ligados, um ciclo que tem 3 a 5 cadeias hidrocarbonadas e podendo compreender pelo menos heteroátomo,

pelo menos uma dessas cadeias que podem igualmente ser uma cadeia de pelo menos outro ciclo hidrocarbonado ou aromático;

- os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, representam cada um: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; ou um grupo que representa uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima;

- o símbolo Z representa um radical divalente escolhido dentre: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; e um grupo que apresenta uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima; o referido radical divalente sendo eventualmente substituído ou interrompido por um átomo de oxigênio e/ou um átomo de enxofre e/ou um átomo de nitrogênio, o referido átomo de nitrogênio que leva 1 grupo monovalente escolhido dentre: um átomo de hidrogênio; um átomo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; e um grupo que apresenta uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima;

- o símbolo A representa:

+ um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; ou um grupo que representa uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como foi definida acima;

+ um grupo $-X-G^3$ onde: X representa -O-, -S- ou $-NG^4-$ com G^4 tomando qualquer uma das significações dadas acima para G^1; G^3, idêntico ou diferente de G^4, representa qualquer um dos grupos definidos para G^1; os

substituintes G^3 e G^4 do grupo $-NG^4G^3$ que podem, além disso, formar juntos e com o átomo de nitrogênio ao qual estão ligados um ciclo único que tem de 5 a 7 cadeias, comportando no ciclo 3 a 6 átomos de carbono, 1 ou 2 átomo(s) de nitrogênio e eventualmente 1 ou 2 dupla(s) ligação(ões) insaturada(s);

ou, quando q = 1, um grupo $[-Z-SiO_{(3-a-a')/2}(G^2)_a(G^1)_{a'}]$ $[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m$ $[(G^0)_2Si0_{2/2}]_n$ $[G^0SiO_{3/2}]_0$ $[SiO_{4/2}]_p$ no qual os símbolos Z, G^1, G^2, a, a', m, n, o, e p possui as definições indicadas acima;

→ este processo sendo do tipo deste que consiste

• empregar pelo menos em um precursor (II) de pelo menos um composto organossilícico (I), o referido precursor que responde à fórmula (II) seguinte:

$$[(G^0)_3Si0_{1/2}]_m\ [(G^0)_2Si0_{2/2}]_n\ [G^0SiO_{3/2}]_O\ [SiO_{4/2}]_p[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}HN\text{-}NH\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]$$

(II)

na qual os símbolos G^0, G^1, G^2, Z, A, m, n, o, p, a, a' e q são tais como definidos acima em legenda da fórmula (I),

• oxidar o grupamento hidrazino do precursor (II) em grupamento azo próprio ao composto organossilícico com grupo(s) azo ativado(s) (I), com ajuda de um sistema oxidante que compreende pelo menos um oxidante (Ox) e pelo menos uma base (B)

• e, no caso onde a condição - (C1) - se aplica, fazer intervir um reativo suplementar escolhido dentre silanos (tomados sozinhos ou em mistura entre si) de fórmula (III):

$$(G^0)_{4-pl}Si\ (G^{2'})_{pl}$$

na qual:

* os símbolos G^0 idênticos ou diferentes, representam cada um: um grupo hidrocarbonado alifático, saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico; ou um grupo que representa uma parte hidrocarbonada alifática, saturada ou insaturada e uma parte carbocíclica tal como definida acima; ou

um resto polissiloxano;

* os símbolos G^2 sendo idênticos ou diferentes e representando um grupamento monovalente hidrolisável que responde a mesma definição que esta dada supra para os símbolos G^2 descritos em relação com a fórmula (I),

* p1 representa um número inteiro escolhido dentre 1 e 2, de preferência 1;

→ e este processo sendo caracterizado pelo fato de que:

1) Ox é escolhido dentre os oxidantes aptos a oxidar uma função hidrazina em função azo, à exclusão ou não da N-bromosuccinimida (NBS), de preferência entre os halogênios, os derivados halogenados e suas misturas, e, mais preferencialmente ainda no grupo que compreende: o bromo, a hipoclorito de terciobutila, o ácido tricloroisocianúrico, o cloro e as suas misturas;

2) e/ou Ox (eventualmente B) é (são) empregado(s) em quantidades estequiométricas em relação ao precursor (II);

3) e/ou se submete os compostos organossilícicos (I) assim preparados a um pós-tratamento de purificação que visa eliminar notadamente os eventuais resíduos indesejáveis da base B utilizada;

com a condição de acordo com a qual, no caso onde o NBS não é excluído, a característica 1) é combinada à característica 2) e/ou a característica 3).

2. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que Ox é escolhido dentre os halogênios, os derivados halogenados e as suas misturas, e, mais preferencialmente ainda no grupo que compreende: o bromo, o hipoclorito de terciobutila, o ácido tricloroisocianúrico, o cloro e as suas misturas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que o pós-tratamento consiste essencialmente em colocar em

contato os compostos organossilícicos (I) com um captador de impurezas, este captador sendo selecionado:

• dentre os suportes com afinidade iônica, de preferência entre os que pertencem ao grupo que compreende: o negro de fumo;

• e/ou dentre os suportes com afinidade química, de preferência entre os que pertencem ao grupo que compreende: as resinas de caráter ácido.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 3 caracterizado pelo fato de que o pós-tratamento consiste essencialmente:

a) misturar um suporte com afinidade iônica, de preferência o negro de fumo, com uma solução orgânica de agente de carga, a razão de 0,1 a 20% em peso, de preferência a razão de 1 a 10% em peso de apoio com afinidade iônica em relação ao agente de carga,

b) deixar em contato de preferência sob agitação de alguns minutos à várias horas,

c) separar o suporte carregado em impurezas da solução de agente de carga, de preferência por filtragem,

d) eliminar o solvente de preferência por evaporação,

e) misturar um suporte com afinidade química, de preferência uma resina de caráter ácido (vantajosamente uma resina ligeiramente ácida do tipo IR50), com uma solução orgânica do agente de carga, a razão de 0,01 a 10% em peso, de preferência a razão de 0,1 a 5% em peso de suporte com afinidade química em relação ao agente de carga,

f) deixar em contato, de preferência, sob agitação de alguns minutos a várias horas,

g) separar o suporte carregado em impurezas da solução de agente de carga, de preferência por filtragem,

h) eliminar o solvente de preferência por evaporação

as etapas e) a h) podendo eventualmente ser realizadas antes

das etapas a) a d) ou simultaneamente.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que na fórmula (I):

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, respondem a mesma definição que a dada a seguir para os radicais G^1 ou G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, representam cada um:" um radical alquila, linear ou ramificado, em C_1-C_8; um radical cicloalquila em C_5-C_{10} ou um radical arila em C_6-C_{18};

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, representam cada um: um radical alcoxi, linear ou ramificado, em C_1-C_8, eventualmente substituído por um ou vários (C_1- C_8)alcoxi;

• Z representa o radical divalente Z'-Z" - onde:

- Z' representa: uma cadeia alquileno em C_1-C_8; um grupo cicloalquileno saturado em C_5-C_{10}; um grupo arileno em C_6-C_{18}; ou um grupo divalente constituído de uma combinação de pelo menos dois destes radicais;

- Z" representa: -O- ou -NR^4-, com R^4 sendo: um átomo de hidrogênio; um radical alquila, linear ou ramificado, em C_1-C_8; um radical cicloalquila em C_5-C_{10}; um radical arila em C_6-C_{18}; ou um radical (C_6-Ci8)aril-(C_1-C_8)alquila;

• A designa um grupo -O-G^3 ou –NG^4G^3 onde G^3 e G^4, idênticos ou diferentes entre si, representam cada um: um radical alquila, linear ou ramificado, em C_1-C_8; um radical cicloalquila em C_5-C_{10} ou um radical arila em C_6-C_{18}.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que na fórmula (I):

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, respondem a mesma definição esta dada abaixo para os radicais G^1 ou G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e

fenila;

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, metoximetoxi, etoxietoxi e metoxietoxi;

• Z representa o radical divalente Z'- Z" - onde:

- Z' representa: uma cadeia alquileno em C_1-C_8;

- Z" representa: -O- ou -NR^4-, com R^4 escolhido no grupo formado pelo: hidrogênio, radicais metila, etila, propila, isopropila, n-butila, isobutila, t-butila, pentila, hexila, ciclo-hexila, e benzila;

• A designa um grupo -O-G^3 ou -NG^4G^3 onde G^3 e G^4, idênticos ou diferentes entre si, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que na fórmula (I):

• os símbolos G^0, idênticos ou diferentes, representam, cada um, um dos radicais escolhidos a seguir para G^1 ou G^2;

• os símbolos G^1, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila;

• os símbolos G^2, idênticos ou diferentes, são escolhidos no grupo formado pelos radicais metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi e n-butoxi;

• Z representa o radical divalente Z'- Z" - onde:

- Z' é escolhido no grupo formado pelos radicais divalentes metileno, etileno e propileno;

- Z" representa: -O- ou - NR^4- com R^4 sendo um átomo de hidrogênio;

• A designa um grupo -O-G^3 onde G^3 é escolhido no grupo formado pelos radicais metila, etila, propila, isopropila, ciclo-hexila e fenila.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes caracterizado pelo fato de que os compostos organossilícicos funcionalizados de fórmula geral (I) são escolhidos no grupo das seguintes espécies:

• (i) organossilanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 3; m = n = o = p = 0 (zero); e q = 1;

• (2i) oligômeros siloxanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a^1 = 1 ou 2; m se situa no intervalo que vai de 1 a 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;

• (3i) misturas de pelo menos uma espécie (i) e/ou pelo menos uma espécie (2i).

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que os compostos organossilícicos funcionalizados de fórmula geral (I) são escolhidos no grupo das seguintes espécies:

• (i) organossilanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual:a + a' = 3; m = n = o = p = 0 (zero); e q = 1;

• (2i.1) oligômeros siloxanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 2; m = 1; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;

• (2i.2) oligômeros siloxanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 1; m = 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;

• (3i) misturas de pelo menos uma espécie(s) (i) e/ou pelo menos uma sub-espécie(s) (2i.1) e/ou pelo menos sub-espécie(s) (2i.2).

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que os compostos produzidos são silanos da espécie (i) ou, em outras palavras esses que respondem à fórmula (II) seguinte:

$$(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}$$

(I')

na qual:

→ a representa um número inteiro escolhido dentre 1, 2 e 3;

→ a' representa um número inteiro escolhido dentre 0, 1 e 2;

→ a + a' = 3;

→ os símbolos G^1, G^2, Z e A respondem às mesmas definições que as dadas acima para as formas F1, F2 ou F3 preferidas.

11. Compostos organossilícicos suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 7, que compreende um ou vários compostos, idênticos ou diferentes entre si, de fórmula (I):

$$[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n[G^0SiO_{3/2}]_o[SiO_{4/2}]_p[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q$$

(I)

tal como definido acima;

caracterizados que são isentos ou quase-isentos de impurezas, notadamente de resíduos piridínicos.

12. Compostos organossilícicos suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 7, fórmula geral (I) caracterizados pelo fato de que são escolhidos no grupo das seguintes espécies:

• (i) organossilanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 3; m = n = o = p = 0 (zero); e q = 1, à exclusão, no caso onde as espécies (i) são tomadas as duas sozinhas, compostos organossilícicos de fórmula (I *), (II *) ou (III *) tais como definidos acima;

• (2i) oligômeros siloxanos funcionalizados correspondendo à fórmula (I) na qual: a + a' = 1 ou 2; m se situa no intervalo que vai de 1 a 2; n = p = o = 0 (zero); e q = 1;

• (3i) misturas de pelo menos uma espécie (i) e/ou pelo menos uma espécie (2i).

13. Compostos organossilícicos suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 7,

caracterizados pelo fato de que têm um teor (% em peso) em resíduos piridínicos inferior ou igual 0,3, de preferência a 0,2, e, mais preferencialmente ainda, a 0,1.

14. Compostos organossilícicos suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 7, que compreende um ou vários compostos, idênticos ou diferentes entre si, de fórmula (I):

$$[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n[G^0SiO_{3/2}]_o[SiO_{4/2}]_p\,[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q \quad (I)$$

tal como definido acima;

caracterizados pelo fato de que são estáveis ao calor, de preferência a temperaturas compreendidas entre 80-180°C.

15. Compostos organossilícicos suscetíveis de serem obtidos pelo processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 7, compreendendo um ou vários compostos, idênticos ou diferentes entre si, de fórmula (I):

$$[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n[G^0SiO_{3/2}]_o[SiO_{4/2}]_p[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q \quad (I)$$

tal como definido acima;

caracterizados pelo fato de que têm uma taxa de hidrólise/condensação (% molar) de funções G^2 inferior ou igual a 40, de preferência a 10, e, mais preferencialmente ainda, a 1.

RESUMO

"PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS E COMPOSTOS ORGANOSSILÍCICOS SUSCETÍVEIS DE SEREM OBTIDOS PELO PROCESSO"

O domínio da invenção é o da síntese de compostos organossilícicos funcionalizados que compreendem pelo menos um grupo azo ativado, de fórmula (I): $[(G^0)_3SiO_{1/2}]_m[(G^0)_2SiO_{2/2}]_n$ $[G^0SiO_{3/2}]_0$ $[SiO_{4/2}]_p$ $[(G^2)_a(G^1)_{a'}(Z\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}A)SiO_{(3-a-a')/2}]_q$. Este processo consiste em empregar pelo menos um precursor (II) hidrazo (-HN-NH-) do composto (I), a oxidar o precursor (II) em grupamento azo próprio ao composto (I), com ajuda de um sistema oxidante que compreende pelo menos um oxidante (Ox) e pelo menos uma base (B), este processo sendo caracterizado pelo fato de que 1) Ox é escolhido dentre os oxidantes aptos a oxidar uma função hidrazina em função azo, à exclusão ou não da N-bromosuccinimida (NBS), de preferência dentre os halogênios, os derivados halogenados e suas misturas, e, mais preferencialmente ainda no grupo que compreende: o bromo, a hipoclorito de terciobutila, o ácido tricloroisocianúrico, o cloro e as suas misturas; 2) e/ou Ox (eventualmente B) é (são) empregado(s) em quantidades estequiométricas em relação ao precursor (II); 3) e/ou se submete os compostos organossilícicos (I) assim preparados a um pós-tratamento de purificação que visa eliminar notadamente os eventuais resíduos indesejáveis da base B utilizada; com a condição de acordo com a qual, no caso onde o NBS não é excluído, a característica 1) é combinada à característica 2) e/ou a característica 3). A invenção refere-se igualmente aos compostos (I) puros susceptíveis de ser obtidos por este processo.