



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

(11) PI 0110571-0 B1

(22) Data do Depósito: 07/05/2001

(45) Data de Concessão: 06/06/2017



(54) Título: MÉTODO PARA PREPARAR AMINOISOBUTILALCOXISSILANO SECUNDÁRIO

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

(30) Prioridade Unionista: 05/05/2000 US 60/203.098

(73) Titular(es): CROMPTON CORPORATION

(72) Inventor(es): R. SHAWN CHILDRESS; MICHELLE A. FILIPKOWSKY; CURTIS L. SCHILLING, JR.

MÉTODO PARA PREPARAR AMINOISOBUTILALCOXISSILANO SECUNDÁRIO**Campo da invenção**

A presente invenção refere-se a um método altamente eficaz de preparar aminoisobutilalcoxissilanos secundários via reações de hidrolisação catalisada por metal nobre entre metalilaminas secundárias e hidridoalcoxissilanos.

Antecedentes da Invenção

Aminoisobutilalcoxissilanos secundários são acessíveis há muito tempo por várias abordagens químicas e demonstraram recentemente desempenho comercialmente útil em vedantes de poliuretano pela provisão de locais de reticulação para poliuretanos funcionais de alcoxissilano (vide EP 676.403). A preparação de tais silanos foi obtida, contudo, com um certo grau de complexidade.

A preparação de $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NHMe}$ é reportada (Journal of Organic Chemistry, vol. 36, 3120 (1971)) via uma série de reações incluindo a hidrosilação de cloreto de metalila com MeSiHCl_2 , reação daquele produto com um grande excesso de MeNH_2 , e reação do silazano cíclico assim formado com MeOH . Uma versão de trialcoxissilano similar foi feita por uma seqüência levemente diferente de reações como revelado na GB 994.044, pelo que cloreto de metalila é hidrosilado com triclorossilano, seguido por reação daquele produto com etanol para formar $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{Cl}$, e reação daquele produto com MeNH_2 em excesso para formar $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NHMe}$. Esses dois processos envolvem, ambos, três etapas, a saber hidrosilação, esterificação e aminação, mais uma purificação final, como por destilação, de tal modo que esses processos não são comercialmente ou economicamente atraentes. Embora bis(alcoxissililisobutil)aminas, os produtos putativos de hidrosilações de dimetalilamina com hidridoalcoxissilanos ou hidridoalquilalcoxissilanos, foram muito difíceis de se preparar pelo processo anterior que envolve intermediários de silazano cíclico, eles são reportados como subprodutos de baixo rendimento do processo mencionado por último, envolvendo reações de

cloroisobutilalcoxissilanos com amônia. Uma molécula similar também é reportada como um subproduto da redução de 2-cianopropiltriethoxissilano (US 2.930.809), e como uma matéria prima de resina de aminossiloxano reticulado, preparada por reação de cloroisobutiltriethoxissilano com amônia (US 4.410.669 e 4.455.415). O produto de EP 676.403, a saber $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, foi preparado por reação de anilina em excesso com $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{SiCH}_2\text{CHMeCH}_2\text{Cl}$ e envolve as três etapas acima mencionadas mais destilação.

Há desse modo uma necessidade contínua no estado da técnica de adesivos e vedantes para aminoisobutilalcoxissilanos secundários, incluindo bis(alcoxissililisobutil)aminas secundárias que podem ser preparadas em rendimentos elevados e elevadas purezas por processos que são eficientes em termos tanto de tempo de reação como de saída por volume unitário de equipamento utilizado, os quais geram quantidades mínimas de refugo e subprodutos, e que são simples em termos de número de etapas de processo e número de matérias primas, aditivos, ou promotores que necessitam ser carregados no referido equipamento.

Metalilamina é revelada e/ou reivindicada em diversas patentes que envolvem hidrosilação de aminas alílicas utilizando hidridossiloxanos, porém, não há exemplo de trabalho de tal reação, e não houve sugestão para metalilamina hidrosilado utilizando um hidridossilano. Em particular, há uma revelação de hidrosilação de uma metalilamina secundária com um hidridossiloxano (US 5.486.634) e estado da técnica limitada em hidrosilações de metalilaminas terciárias, que forneceria produtos sem utilidade para cobrir poliuretanos. Não há também exemplo de trabalho de hidrosilação de dimetalilamina, embora aquela amina seja revelada pelo menos em uma patente de hidrosilação também envolvendo hidridossiloxanos (US 5.840.951).

Historicamente, hidrosilações de aminas alílicas têm sido notoriamente sem sucesso. Alilamina é especificamente

excluída em uma patente geral anterior em hidrosilação (US 2.970.150), com produtos de hidrosilação sendo preparados para cobrir a alilamina com grupos de trimetilssilila, hidrosilando o grupo de alila, e removendo os grupos de trimetilssila (vide Journal of Organic Chemistry, vol. 24, 119 (1959)). Alternativamente, aminopropilalcoxissilanos foram preparados por reações de cloropropilalcoxissilanos com grandes excessos de amônia ou aminas primárias, fornecendo os respectivos aminopropilalcoxissilanos primários ou secundários. Essas vias sofrem de baixos rendimentos por volume unitário de equipamento utilizado, elevados níveis de refugo ou matérias primas em excesso, e a formação de grandes quantidades de sais de hidrocloreto sólidos de difícil manipulação. Aminopropilalcoxissilanos também foram preparados por redução de cianoetilalcoxissilanos, que são preparados por hidrosilação de acrilonitrila com clorossilanos, seguido por esterificação com o álcool apropriado. Estes são processos de multi-etapas, seguido por purificação como por destilação.

Diversos desenvolvimentos posteriores permitiram as hidrosilações catalisadas por metal nobre de alilamina com vários reagentes contendo SiH, embora as reações tenham sido impraticavelmente lentas e/ou incompletas, a menos que realizadas em uma temperatura mais elevada, normalmente sob pressão, na presença de um promotor de hidrosilação (US 4.481.364). Aperfeiçoamentos adicionais em rendimentos foram obtidos com catalisadores de ródio em vez de catalisadores de platina, com aditivos ou promotores sendo necessários tanto para os referidos rendimentos aperfeiçoados como para fornecer produtos com teores reduzidos de adutos de isômero interno indesejáveis (US 4.556.722; US 4.888.436; US 4.897.501; US 4.921.988; US 4.927.953).

A situação referente a dialilamina é adicionalmente complicada pela formação de subprodutos de desproporção, que não ocorrem com a própria alilamina (Zhur. Obshch. Khim., vol. 44, 1484 (1974), em inglês como Journal of General

Chemistry, USSR, vol. 44, 1456 (1974)).

Dado este histórico não houve até o presente motivo para esperar que aminoisobutilalcoxissilanos secundários pudessem ser preparados em rendimento elevado por uma reação de hidrosilação direta de um alcoxiidridossilano e um composto de metalilamina.

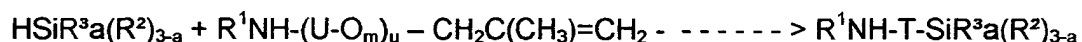
Sumário da Invenção

A presente invenção provê um método simples e altamente eficaz para preparar aminoisobutilalcoxissilanos secundários pela hidrosilação catalisada por metal nobre de metalilaminas secundárias com hidridoalcoxissilanos ou hidridoalquilalcoxissilanos. As reações prosseguem em rendimentos elevados e conversões para fornecer produtos isomericamente puros na ausência de aditivos ou promotores normalmente necessários para hidrosilações de aminas alílicas. O processo não envolve modificação das metalilaminas secundárias nem uso de promotores ou solventes de hidrosilação adicionados. Podem ser utilizados catalisadores comuns de metal nobre.

Descrição detalhada da invenção

O processo da presente invenção é representado pela equação geral:

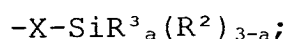
Cat.



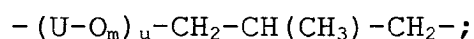
(I) (II) (III)

que ilustra reações entre hidridoalcoxissilanos ou hidridoalquilalcoxissilanos da Fórmula I com metalil aminas secundárias da Fórmula II na presença de um catalisador de metal nobre para fornecer aminoisobutilalcoxissilanos secundários da Fórmula III, essencialmente na ausência de qualquer aditivo ou promotor para as reações de hidrosilação. Na equação geral acima, R^1 representa um grupo de alquila tendo 1 a 30 átomos de carbono, opcionalmente interrompido com um ou mais átomos de oxigênio éter e/ou substituído por um átomo de oxigênio carbonila, um grupo de arila, alcarila ou aralquila tendo 6 a 10 átomos de carbono, ou um grupo da

fórmula



R^2 representa um grupo alcóxi tendo 1 a 6 átomos de carbono ou um grupo arilóxi, alcarilóxi ou aralquilóxi tendo 5 6 a 10 carbonos, R^3 representa um grupo de alquila de 1 a 6 átomos de carbono ou um grupo de arila, alcarila ou aralquila tendo 6 a 10 átomos de carbono; a é 0, 1 ou 2; U representa um grupo de hidrocarboneto ramificado, cíclico ou linear divalente de 1-6 átomos de carbono que pode ser opcionalmente 10 interrompido por um ou mais átomos de oxigênio éter e/ou substituído por um átomo de oxigênio carbonila; m é 0 ou 1; u é 0 ou 1; T é



X é um grupo de alquilenos de 3 a 11 átomos de carbono ou 15 T ; e Cat representa uma quantidade eficaz de um catalisador de hidrosilação contendo metal nobre.

Os exemplos de compostos da fórmula I incluem $(MeO)_3SiH$, $Me(MeO)_2SiH$, $Me_2(MeO)SiH$, $(EtO)_3SiH$, $Me(EtO)_2SiH$, $Me_2(EtO)SiH$, ou $(PrO)_3SiH$, $Me(PrO)_2SiH$, e $Me_2(PrO)SiH$ onde Me é metila, Et 20 é etila, e Pr é *n*-propila ou *i*-propila; os butóxi, pentóxi, ou hexóxi silanos correspondentes; fenóxi silanos como $Me(C_6H_5O)_2SiH$, $C_6H_5(MeO)_2SiH$; e similares. Os metóxi e etóxi silanos são preferidos, particularmente os trialcoxissilanos como preparados pelas reações diretas de metal de silício com 25 o álcool correspondente. Os metildialcoxissilanos, normalmente preparados por esterificação do respectivo hidridodicloróssilano com o álcool correspondente, também são preferidos.

Em geral, compostos da fórmula II compreenderão pelo 30 menos um grupo de metalila e um grupo de amina secundária, e pode conter outras funcionalidades de oxigênio e hidrocarboneto, com a condição de que as referidas funcionalidades não interferem nas reações de hidrosilação. Os exemplos de compostos da fórmula II incluem 35 $CH_2=CMeCH_2NHMe$, $CH_2=CMeCH_2NH Et$, $CH_2=CMeCH_2NHPr$, $CH_2=CMeCH_2NHBu$ onde Et é etila e Pr e Bu são propila e butila linear ou

ramificada, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^3$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCH}_2\text{CHMeOR}^3$,
 $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CHMeO})_e\text{R}^3$, onde R^3 é como definido
 acima e b e c são números inteiros de 0 a 10, e b + c são
 5 pelo menos 2, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCHCO}_2\text{R}^3(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^3)$ onde R^3 é como
 definido acima, $(\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_2=\text{CMeCHOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, e
 similares. Um composto preferido da Fórmula II é N-
 etilmetalilamina; outro é N-fenilmetalilamina, e um terceiro
 é dimetalilamina.

10 O catalisador de hidrosilação é adequadamente um
 catalisador de hidrosilação que contém metal nobre. Metais
 nobres adequados incluem platina, ródio, rutênio, irídio, e
 ósmio, com platina sendo preferido. O catalisador de
 hidrosilação que contém metal nobre da presente invenção pode
 15 ser empregado em qualquer forma cataliticamente eficaz,
 incluindo compostos ou soluções do mesmo, e como depósitos em
 vários suportes orgânicos ou inorgânicos. Catalisadores
 preferidos são compostos de platina, incluindo ácido
 cloroplatínico e suas soluções, e o completo de platina
 20 disiloxano-diviniltetrametila e suas soluções. O nível de
 catalisador é uma quantidade eficaz para catalisar a reação e
 variará tipicamente de aproximadamente 5 a aproximadamente
 500 partes por milhão de metal nobre em relação aos pesos
 combinados dos reagentes das Fórmulas I e II, com 10 a 100
 25 partes por milhão sendo preferido.

Condições de reação não são estreitamente críticas em
 relação à temperatura, pressão, razões de reagentes ou ordem
 de combinação de reagentes. A temperatura de reação é
 tipicamente elevada, na faixa de 50 a 150°C, com 60 a 120°C
 30 sendo preferida. Por simplicidade, as reações serão
 tipicamente realizadas em pressão atmosférica. Contudo,
 equipamento com capacidade de pressão e pressões elevadas
 podem ser empregados se desejado. A razão de reagente, isto
 é, a razão molar do reagente da Fórmula I para aquela da
 35 Fórmula II pode variar de 0,2:1 a 5:1, porém é genericamente
 próxima a 1:1 para metalilaminas secundárias com um grupo de

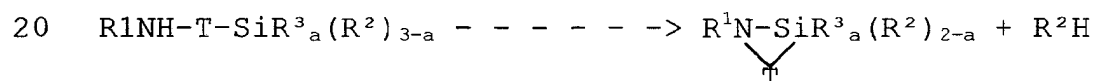
metalila, e próximo a 2:1 para dimetalilaminas. Um leve excesso do reagente da Fórmula I, por exemplo uma razão de 1,2:1 para monometalilaminas ou 2,4:1 para dimetalilaminas, é preferida por motivos econômicos.

5 Embora qualquer reagente possa ser adicionado ao outro na presença de uma quantidade eficaz de catalisador de hidrosilação, para certas metalilaminas secundárias, particularmente dimetalilamina, prefere-se adicionar o composto da Fórmula II àquele da Fórmula I em uma temperatura
10 elevada. Essas reações de hidrosilação também podem ser realizadas em modo contínuo em equipamento projetado para esta finalidade (vide, por exemplo, US 6.015.920). Os tempos de reação são relativamente curtos para estas reações, que são exotérmicas. O ponto mencionado por último quer dizer
15 que a catálise de uma mistura total de compostos das Fórmulas I e II é menos desejável a partir de um ponto de vista de segurança.

É uma característica inesperada da presente invenção de que não há necessidade para aditivos ou promotores além do
20 catalisador de hidrosilação. Não há problema de formação de isômero de aduto interno, e nenhum problema de reações de desidrocondensação entre grupos de hidridossilila e grupos de amina secundária levando à formação de ligação Si-N e geração de hidrogênio. Isto é particularmente surpreendente em vista
25 da reatividade insuficiente de metalilamina primária, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NH}_2$, sob as mesmas condições de reação. A reatividade eficiente de metalilaminas secundárias estende-se para dimetalilamina, que não apresenta nenhuma das questões graves de formação de subproduto, a saber formação de produto
30 de desproporção e aduto interno, atribuído a dialilamina. Desse modo, embora os vários aditivos e promotores e pressões e temperaturas de reação elevadas que foram utilizados para alilamina possam ser utilizados com metalilaminas secundárias, não há exigência para fazer isto, nem é
35 necessário modificar-se as metalilaminas secundárias como com grupos de trimetilssilila para permitir a sua hidrosilação.

Desse modo, embora muitas patentes de processo que lidam com hidrosilação de alilamina exijam o uso de aditivos, promotores, temperaturas elevadas ou pressões elevadas, e tenham revelações ou reivindicações que incluem
 5 metalilaminas, verificou-se surpreendentemente que metalilaminas secundárias são eficientemente hidrosiladas com hidridoalcoxissilanos ou hidridoalquilalcoxissilanos sem pôr em prática quaisquer dos referidos processos.

Há uma reação colateral que é talvez mais prevaiente na fabricação de aminoisobutilalcoxissilanos secundários do
 10 que na fabricação de aminopropilalcoxissilanos primários ou secundários. Esta reação colateral, que fornece finalmente o mesmo produto desejado que a reação de hidrosilação, é a formação de silazanos cíclicos por reação do grupo de amina
 15 secundária com o grupo de alcoxissilano. Em termos gerais, o produto da Fórmula III cicliza com um silazano cíclico da Fórmula IV com geração de um equivalente molar de álcool, R^2H , onde R^2 é como definido acima. Esta reação é ilustrada abaixo:



III

IV

A formação de silazano cíclico é uma reação de equilíbrio, acionada para a direita pela remoção de álcool,
 25 R^2H . A adição simples do equivalente apropriado de álcool, R^2H , ao produto contendo o silazano cíclico IV regenerará o produto desejado III. A remoção de impurezas de silazano cíclico é uma parte necessária de assegurar pureza de produto para cálculos estequiométricos utilizados na preparação de
 30 poliuretanos sililados.

Também deve ser observado que os produtos da presente invenção, após extração para remover reagentes em excesso e álcool em excesso, se utilizado para remover impurezas de silazano cíclico, são de pureza suficiente para serem
 35 utilizados sem purificação adicional (por exemplo por destilação) em muitas aplicações. Isto deriva do fato de que

não há mecanismo para gerar subprodutos de bis-silila em ebulição mais elevada como ocorre nas duas reações de cloroisobutilalcoxissilanos com amônia e de reduções de 2-cianopropilalcoxissilanos com hidrogênio. A destilação pode
5 ser desejável em alguns casos, contudo, para fornecer aumento incremental em pureza e/ou remover cor e resíduos de catalisador.

Parece que uma reação de permuta de grupo alcóxi/metila, recentemente observada para outras hidrosilações de
10 metildialcoxissilanos (vide pedido copendente número de série 09/481.144, Filipkowski e outros, incorporado aqui como referência), não ocorre a um ponto significativo durante hidrosilações de metalilaminas secundárias.

Os seguintes exemplos específicos ilustram certos
15 aspectos da presente invenção e, mais particularmente, destacam vários aspectos do método para avaliar o mesmo. Contudo, os exemplos são expostos apenas para fins ilustrativos e não devem ser interpretados como limitações da presente invenção.

20 **EXEMPLOS**

As abreviaturas g, ml, l, mm, mol, mmol, ppm, μ l, h, kg, kmol, GC, e MS respectivamente representam grama, mililitro, litro, milímetro, equivalente molar, equivalente milimolar, partes por milhão, microlitro, hora, quilograma, equivalente
25 quilomolar, cromatografia a gás e espectrometria de massa. Todas as temperaturas são reportadas em graus Centígrados, e todas as reações foram feitas em artigos de vidro de laboratório padrão ou unidades de produção ou escala piloto em pressão atmosférica sob uma atmosfera inerte de
30 nitrogênio, e todas as partes e percentagens são em peso.

Exemplo 1 - Hidrosilação de N-etilmetalilamina com trimetoxissilano.

Um frasco de um litro, com fundo redondo e três gargalos, foi equipado com uma barra de agitação magnética,
35 manta de aquecimento padrão, termopar, funil de adição, condensador e borbulhador/entrada de N₂. O frasco foi

carregado com 220 g (1,80 moles) de trimetoxissilano e aquecido a 60°C em cuja temperatura 0,25 ml de tris(diviniltetrametil dissiloxano) diplatina de platina (0) (5% Pt teor em tolueno - mencionado como catalisador Pt em todos estes exemplos) foi adicionado. A solução foi adicionalmente aquecida a 68°C e a adição em gota de 150 g (1,52 moles) de N-etilmetalilamina foi então realizada durante um período de 45 minutos. Após adição, o conteúdo foi aquecido a 90°C e mantido nesta temperatura por 1 h. A temperatura foi então aumentada para 105°C e mantida por 4,5 horas. Após término da reação, a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e 16 g (0,5 moles) de metanol foram adicionados e suavemente aquecidos antes da destilação. A purificação final via destilação a vácuo forneceu 273 g (1,24 moles) de N-etil-3-trimetoxissilila-2-metilpropanamina. O produto (p.f. 98-100°C a 12 mm Hg) foi caracterizado via GC/MS. O rendimento isolado foi de 82%. A estrutura de produto foi sustentada por análise GC/MS.

Exemplo 2 - Hidrosilação de N-etilmetalilamina com metildietoxissilano.

Com a exceção de uma cabeça de destilação substituindo o condensador, o equipamento foi similar àquele do Exemplo 1. O frasco foi carregado com 381 g (2,84 moles) de metildietoxissilano e 0,65 ml de catalisador de platina. O conteúdo foi aquecido a 90°C e 260 g (2,63 moles) de N-etilmetalilamina foram adicionados durante 30 minutos via funil de adição. Imediatamente após término da adição, o conteúdo foi aquecido a 110°C e mantido por uma hora. O produto foi isolado por destilação a vácuo para fornecer 485 g (2,08 moles) de N-etil-(3-dietoximetilssilila)-2-metilpropanamina. O produto (p.f. 88-90°C a 27 mm Hg) foi caracterizado via GC/MS. O rendimento isolado foi de 79%.

Exemplo 3 - Hidrosilação de N-etilmetalilamina com trimetoxissilano.

A um reator de vidro com camisa de 50 l equipado com uma coluna suspensa foram adicionados 16,8 kg (167 moles) de N-

etilmetalilamina e 42 ml de catalisador de platina. O conteúdo foi então aquecido a 93°C e 24,9 kg (204 moles) de trimetoxissilano foram lentamente adicionados durante 4 horas. Após término da adição, a mistura de reação foi aquecida a 105°C e mantida por 2 h. Após o período de cozimento, o conteúdo foi resfriado até abaixo de 50°C e 1,5 l de metanol foram adicionados. O material bruto foi destilado para fornecer 28,9 kg (131 moles) de material com uma pureza de 99%. O rendimento isolado de N-etil-3-trimetoxissilila-2-metilpropanamina foi de 78% com base em N-etilmetalilamina.

Exemplo 4 - Hidrosilação de N-etilmetalilamina com trimetoxissilano.

A um reator de 500 galões foram adicionados 489 kg (4,94 kmoles) de N-etilmetalilamina e 1425 g de catalisador de platina. A solução resultante foi aquecida a 88°C e 725 kg (5,94 kmoles) de trimetoxissilano foram adicionados em tal taxa para manter a temperatura abaixo de 105°C. Após término da adição, o conteúdo foi aquecido até 110°C por uma hora. Os subprodutos de baixo ponto de ebulição foram a seguir removidos por extração aérea. A mistura foi então resfriada e aproximadamente 60 l de metanol foram adicionados, e a mistura de reação foi agitada a 50°C por 1 hora antes da extração do metanol em excesso. O material bruto resultante (>97% de pureza) foi então transferido do reator. O processo foi repetido sem limpeza do reator para fornecer um total combinado de 1638 kg (7,41 kmol) de N-metil-3-trimetoxissilila-2-metilpropanamina.

Exemplo 5 - Hidrosilação de Dimetalilamina com trimetoxissilano.

A um frasco de quatro gargalos equipado com um condensador de refluxo, funil de adição, manta de aquecimento, termopar, e um agitador magnético foram adicionados 12,0 g (0,10 moles) de trimetoxissilano e 17 µl de catalisador de platina. Esta mistura foi aquecida a 85°C e 5,0 g (0,04 moles) de dimetalilamina foram adicionados em

gotas. Após término da adição, a mistura de reação foi aquecida a 110°C por 3,5 horas. A mistura resultante foi analisada por cromatografia a gás e GC/MS. Cromatografia a gás revelou que o diaduto tinha sido formado em um rendimento de 81% baseado na dimetalilamina.

Exemplo 6 - Hidrosilação de dimetalilamina com metildietoxissilano.

A reação foi realizada similar ao Exemplo 5 exceto que 13,5 g (0,10 moles) de metildietoxissilano e 18,5 µl de catalisador de platina foram carregados no frasco. Esta solução foi aquecida a 90°C e 5,0 g (0,04 moles) de dimetalilamina foram adicionados em gotas. Após término da adição, a reação foi aquecida a 105°C e mantida por 6 horas. A mistura resultante foi analisada por cromatografia a gás e GC/MS. A cromatografia a gás indicou que o rendimento do diaduto foi de 97% com base na dimetalilamina.

Exemplo 7 - Hidrosilação de N-etilmetalilamina com trietoxissilano.

A reação foi realizada similar ao Exemplo 5 exceto que 5,0 g (0,03 moles) de trietoxissilano e 5 µl de catalisador de platina foram carregados no frasco. Esta solução foi aquecida a 100°C e 3,0 g (0,03 moles) de N-etilmetalilamina foram adicionados em gotas. Após término da adição, a reação foi aquecida a 130°C por 3 h. A mistura resultante foi analisada por cromatografia a gás e GC/MS. A cromatografia a gás indicou que o rendimento do N-etil-3-trietoxissilila-2-metilpropanamina foi de 85% com base na trietoxissilano.

Exemplo 8 - Hidrosilação de dimetalilamina com metildimetoxissilano.

A reação foi realizada similar ao Exemplo 5 exceto que 15,0 g (0,12 moles) de dimetalilamina e 44 µl de catalisador de platina foram carregados no frasco. Esta solução foi aquecida a 85°C e 28,9 g de metildimetoxissilano (93,8% de pureza, 0,26 moles) foram adicionados em gotas. Após término da adição, a mistura foi aquecida a 122°C por duas horas. A reação foi então resfriada e 2 ml de metanol foram

adicionados. A mistura resultante foi analisada por cromatografia a gás e GC/MS. A cromatografia a gás indicou que o rendimento do diaduto foi de 92% com base em dimetalilamina.

5 **Exemplo 9** - Hidrosilação de N-etilmetalilamina com Metildimetoxissilano.

A reação foi realizada similar ao Exemplo 5 exceto que 18 g (0,18 moles) de N-etilmetalilamina e 40 µl de catalisador de platina foram carregados no frasco. Esta
10 solução foi aquecida a 85°C e 22 g de metildimetoxissilano (95,2% de pureza, 0,2 moles) foram adicionados em gota. Após término da adição, a mistura foi aquecida a 110°C por 1,5 h. A mistura resultante foi analisada por cromatografia a gás e GC/MS. Cromatografia a gás indicou que o rendimento de N-
15 etil-(3-dimetoximetil-silila)-2-metilpropanamina foi de 95% com base em N-etilmetalilamina.

Exemplo Comparativo 1 - Tentativa de Hidrosilação de metalilamina com trimetoxissilano.

A reação foi realizada similar ao Exemplo 5 exceto que
20 10,5 g (0,09 moles) de trimetoxissilano e 16 µl de catalisador de platina foram carregados no frasco. A solução foi aquecida a 85°C e 5,0 g (0,07 moles) de metalilamina foram adicionados em gotas. A reação foi levada até refluxo por 3,5 horas. A análise por cromatografia a gás e GC/MS não
25 indicou nenhum produto de hidrosilação.

Exemplo 10 - Hidrosilação de N-fenilmetalilamina com trimetoxissilano.

A um frasco de 100 ml, com fundo redondo e 4 gargalos, equipado com barra de agitação, sonda de termopar,
30 condensador, funil de adição e entrada/saída de nitrogênio, foram adicionados 12,0 ml (88,3 mmol, 1,2 equivalentes) de trimetoxissilano (TMS). Uma solução de catalisador de dimetilvinilssiloxano platina (O) a 5% em tolueno (Pt(O)M*M*, 23 µl, 20 ppm Pt) foi então adicionada ao TMS no vaso de
35 reação. A olefina, N-fenilmetalilamina, (67,0 g, 0,52 mol), que tinha sido carregada no funil de adição, foi então

adicionada em gotas lentamente à mistura em temperatura ambiente. Após término da adição de olefina a reação lenta foi então aquecida lentamente a um máximo de 80°C durante um período de 10+ horas. Uma quantidade adicional de 30 ppm de catalisador Pt(O) foi adicionada durante este período para colocar a carga total de catalisador em 50 ppm de platina. A Análise GC final mostrou, além de traços de TMS e N-fenilmetalilamina não reagida, 74,3% de produto desejado, N-fenil-3-(trimetoxissilila)-2-metilpropanamina. Os Dados de GC/MS da mistura acima apoiam a estrutura do produto.

Os exemplos e revelação acima pretendem ser ilustrativos e não exaustivos. Esses exemplos e descrição sugerirão muitas variações e alternativas para uma pessoa versada no estado da técnica. Todas estas alternativas e variações pretendem estar incluídas no âmbito das reivindicações em anexo. Aqueles familiarizados com o estado da técnica podem reconhecer outros equivalentes às modalidades específicas aqui descritas cujos equivalentes também pretendem ser abrangidos pelas reivindicações anexas ao presente. Além disso, os aspectos específicos recitados nas respectivas reivindicações dependentes podem ser combinados de qualquer outra maneira com os aspectos das reivindicações independentes e de qualquer uma das outras reivindicações dependentes e todas essas combinações são expressamente contempladas no escopo da invenção.

Em todo o relatório e nas reivindicações o termo "compreende" é definido como "inclui", isto é, sem limitar matéria adicional que pode ser adicionada aos mesmos e os vários derivados do termo (por exemplo, "compreendendo") são definidos de modo correspondente.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar um aminoisobutilalcoxissilano secundário, compreendendo a hidrosilação de uma metalilamina secundária com um hidridoalcoxissilano na presença de uma
5 quantidade eficaz de um catalisador de hidrosilação de platina, **caracterizado** pelo fato de que:

o catalisador de hidrosilação é um catalisador contendo metal platina, na quantidade de 5 a 500 partes por milhão por peso de platina em relação ao peso combinado de
10 hidridoalcoxissilano e da metalilamina secundária, a razão molar de hidridoalcoxissilano para a metalilamina secundária está na faixa de 0,2 a 5,

o hidridoalcoxissilano é selecionado do grupo que consiste em trietoxissilano, metildimetoxissilano,
15 dimetilmetoxissilano, tripropoxissilano, dimetiletoxissilano, metildipropoxissilano, dimetilpropoxissilano, butóxi silanos, pentóxi silanos, hexóxi silanos e fenóxi silanos; e/ou

a metalilamina secundária é selecionada do grupo que consiste em $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHMe}$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHPr}$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHBu}$,
20 $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_3$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCH}_2\text{CHMeOR}_3$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CHMeO})_c\text{R}^3$, $\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{NHCHCO}_2\text{R}^3(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}^3)$, $(\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2)_2\text{NH}$ e $(\text{CH}_2=\text{CMeCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, em que Me é metil, Pr e Bu são propila e butila linear ou ramificada, R^3 representa um grupo alquila de 1 a 6 átomos de carbono ou um grupo arila, alcarila, aralquila tendo 6 a 10 átomos de carbono, b e c são números inteiros de 1 a 10, e b + c são pelo menos 2;

e a etapa de hidrosilação é realizada em uma temperatura elevada na faixa de 50 a 150°C, e pressão atmosférica.

30 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a metalilamina secundária é um composto contendo um único grupo metalila de dimetalilamina, a temperatura elevada está na faixa de 60 a 120°C, e a razão molar de hidridoalcoxissilano para metalilamina secundária é
35 de 1 para 1,2 para metalilaminas secundárias com um grupo metalila, e de 2 para 2,4 para dimetalilamina.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o hidridoalcoxissilano é selecionado do grupo que consiste em trietoxissilano, metildimetoxissilano; e a metalilamina secundária é selecionada do grupo que consiste em N-etilmetalilamina, N-fenilmetalilamina, e dimetalilamina.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de platina é selecionado do grupo de soluções homogêneas de ácido cloroplatínico e soluções homogêneas de complexos de vinilssiloxano de platina, e a quantidade eficaz representa 10 a 100 partes por milhão em peso de platina em relação aos pesos combinados do hidridoalcoxissilano e da metalilamina secundária.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que ainda compreende adicionar um álcool ao produto de reação da etapa de hidrosilação.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que ocorre na ausência de um promotor.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que provê produto aminoisobutilalcoxissilano isomericamente puro.

MÉTODO PARA PREPARAR AMINOISOBUTILALCOXISSILANO SECUNDÁRIO

É fornecido um método altamente eficiente para preparar aminoisobutilalcoxissilanos secundários por reação de hidridoalcoxissilanos com metalilaminas secundárias na
5 presença de um catalisador de hidrosilação.