

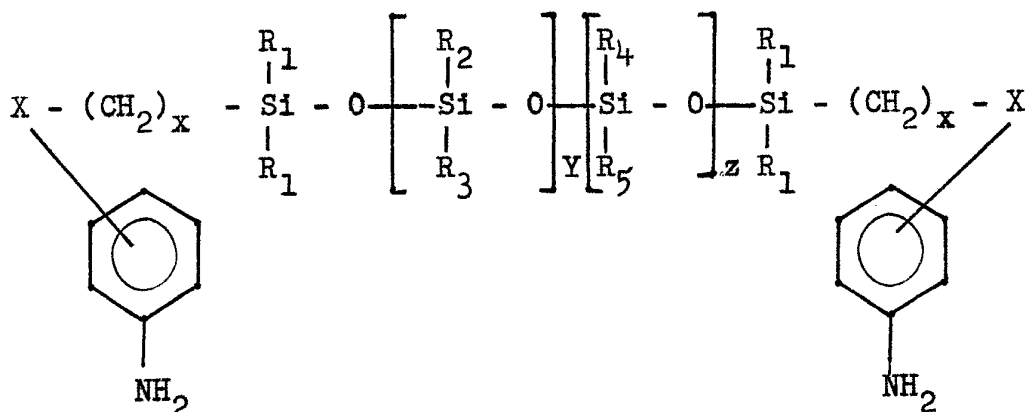
RHONE-POULENC CHIMIE

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DIAMINAS AROMÁTICAS
COMPORTANDO UM GRUPO DIORGANOPOLISSILOXANO"

MEMÓRIA DESCRITIVA

A presente invenção refere-se a um novo processo para preparação de diaminas aromáticas comportando na sua estrutura um grupo diorganopolissiloxano. Mais precisamente, diz respeito a um novo processo para a preparação de α, ω -bis(aminofenoxi alquil)-diorganopolissiloxanos.

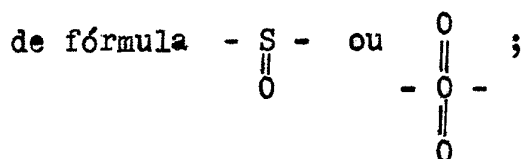
Estas diaminas são compostos bem conhecidos da técnica anterior. Estão descritas, por exemplo, na patente de invenção britânica GB-B-1.062.418 e na patente de invenção norte-americana US-A-4.395.527; pode-se representá-las pela fórmula geral:



na qual

- . X, que está em posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do núcleo benzénico ligado ao azoto,

representa um átomo de oxigênio ou de enxofre ou um grupo



- . R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 , iguais ou diferentes, representam, cada um, por exemplo, um grupo hidrocarbonado monovalente escolhido entre: grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada, comportando 1 a 12 átomos de carbono, podendo estes grupos ser substituídos por um ou vários átomos de cloro, bromo ou flúor ou por um grupo ciano; um radical fenilo eventualmente substituído por um ou vários grupos alquilo e/ou alcoxi comportando 1 a 4 átomos de carbono ou por um ou vários átomos de cloro;
- . o símbolo x representa um número inteiro compreendido no intervalo, por exemplo, de 2 a 8;
- . os símbolos y e z representam números, iguais ou diferentes, inteiros ou fraccionários, cuja soma se situa, por exemplo, no intervalo compreendido entre 0 e 100.

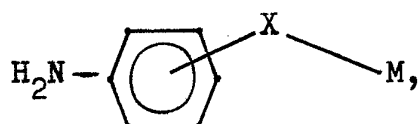
Num composto deste tipo, quando os símbolos y e/ou z são superiores a 1, está-se em presença de um composto com estrutura polimérica, mas raramente se trata de um só composto.

Na maioria dos casos trata-se de uma mistura de compostos com a mesma estrutura química, que diferem pelo número de unidades recorrentes da respectiva molécula. Isto conduz a um valor médio de y e/ou z que pode ser inteiro ou fraccionário.

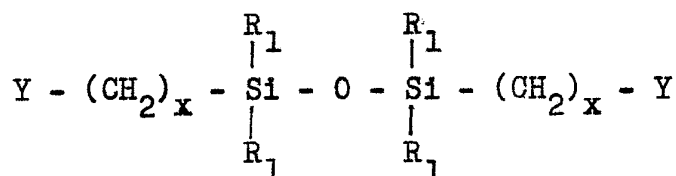
O interesse prático destas diaminas com um grupo diorganopolissiloxano reside na possibilidade de as utilizar como aditivos em composições lubrificantes ou de revestimentos de su-

perfície ou noutras aplicações, por exemplo como produtos intermédios para a preparação de copolímeros.

Segundo as patentes de invenção atrás citadas, um primeiro método de preparação destas diaminas, aplicável particularmente quando se pode obter um composto em que $y = z = 0$, isto é, quando se pode obter uma diamina com um grupo diorganodissiloxano, consiste em fazer reagir um composto de fórmula geral



na qual X tem o significado definido antes e M representa um metal alcalino ou alcalino-terroso com um bis(halogenoalquil)-dissiloxano de fórmula geral:



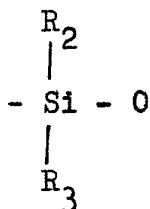
na qual

x tem o significado definido antes e

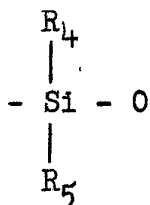
Y representa um átomo de cloro, bromo ou iodo, operando a uma temperatura compreendida entre 20 e 200°C, na presença de um dissolvente polar aprótico.

No caso de se pretender obter uma diamina em que Y e/ou z são diferentes de zero, pode-se utilizar um segundo método de preparação referido naquelas patentes de invenção, que consiste em copolimerizar uma mole de diamina com um grupo diorganodissiloxano, preparada como se indicou antes, com uma certa quan-

tidade de um ou vários diorganopolissiloxanos cíclicos capazes de dar y moles de grupos siloxi de fórmula geral:



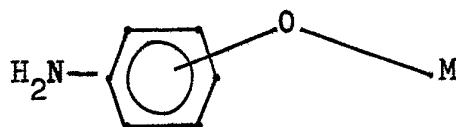
e/ou z moles de grupos siloxi de fórmula geral



Em geral, a reacção processa-se a uma temperatura compreendida entre 80 e 250°C, também na presença de um dissolvente e, eventualmente, de um catalisador apropriado.

Estes processos apresentam contudo, um certo número de inconvenientes que são de natureza a minimizar o interesse industrial que possam ter. Observa-se que a maioria das sínteses são feitas em solução num meio dissolvente orgânico, o que implica que se tenha geralmente que prever, no fim da reacção, por um lado uma ou várias etapas suplementares de destilação sob pressão reduzida para eliminar o dissolvente de reacção e, por outro lado, um equipamento complementar apropriado para recuperar o dissolvente eliminado e purificá-lo antes de se voltar a utilizar. Verifica-se, além disso, que examinando em pormenor os modos operatórios propostos nas patentes de invenção atrás citadas, para preparar α, ω -bis(aminofenoxialquil)polissiloxanos, as temperaturas e os tempos de duração da reacção utilizados são geralmente bastante elevados. É preciso contar, por um la-

de, com 7 a 8 horas de reacção entre 110 e 122°C para preparar o reagente de partida de fórmula geral,



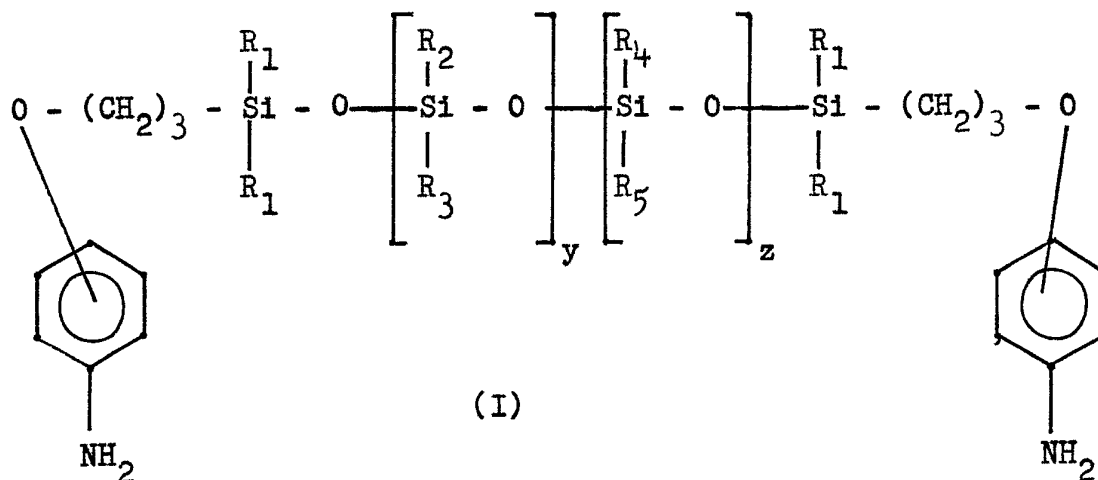
e, por outro lado, cerca de 16 horas de reacção suplementares, após a adição do bis(halogenoalquil)-dissiloxano ao meio reac-cional. Por fim, ressalta das patentes de invenção citadas que os rendimentos nas diaminas desejadas não parecem exceder 85 %.

Prosseguindo os trabalhos neste domínio da técnica, a Requerente descobriu agora e pôs em prática um novo processo para a preparação de diaminas que comportam na sua estrutura um grupo diorganopolissiloxano, que constitui o objectivo da presente invenção, e que é simples e fácil de implementar. Neste processo opera-se a uma temperatura pouco elevada, numa única etapa, utilizando um único aparelho e com um tempo de reacção em geral curto. Outras vantagens deste processo tornar-se-ão evidentes na descrição detalhada que se vai seguir.

De acordo com este novo processo, preparam-se, α, ω -bis-(aminofenoxialquil)-diorganopolissiloxanos que se obtêm por hidrossilação directa em massa de alilaminas aromáticas, por meio de diferentes α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxanos, na presença de um catalisador.

Mais precisamente, a presente invenção diz respeito a um processo aperfeiçoado para a preparação de diaminas comportando um grupo diorganopolissiloxano de fórmula geral,

...



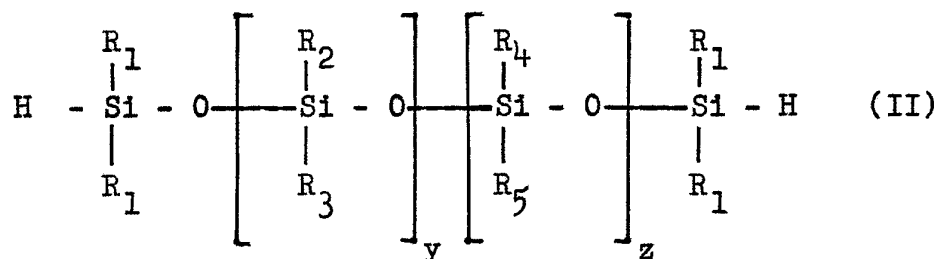
na qual

- . o oxigénio do grupo fenoxialquilo está na posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do núcleo benzenico ligado ao átomo de azoto;
- . R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um radical hidrocarbonado monovalente escolhido entre os grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada comportando 1 a 12 átomos de carbono, sendo estes grupos eventualmente substituídos por um ou vários átomos de cloro, bromo ou flúor ou por um grupo ciano; um radical fenilo eventualmente substituído por um ou vários grupos alquilo e/ou alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou por um ou vários átomos de cloro.;
- . os símbolos y e z representam números iguais ou diferentes, inteiros ou fraccionários, cuja soma está contida no intervalo compreendido entre 0 e 100;

caracterizado pelo facto de se fazer reagir directamente:

- a) um α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxano de fórmula geral,

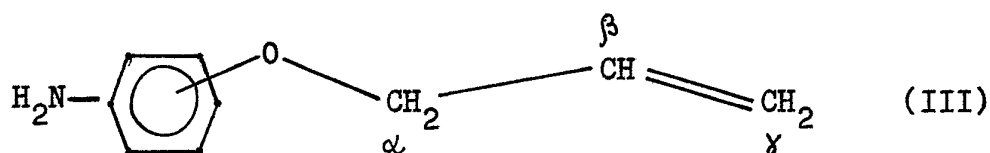
...



na qual

R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , y e z têm os significados definidos antes,

- com b) uma aliloxianilina de fórmula geral



na qual o radical aliloxi está em posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do núcleo benzênico ligado ao átomo de azoto,

- sendo esta reacção de hidrossililação realizada em massa na ausência de dissolvente, a uma temperatura inferior a 120°C e na presença de um catalisador constituído por um metal do grupo da platina, sob a forma metálica ou sob a forma de um composto à base de um metal do grupo da platina.

Os α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxanos de fórmula geral II utilizados são produtos bem conhecidos na indústria dos silicones e estão, em alguns casos (compostos totalmente alquilados), disponíveis no mercado. Estão descritos, por exemplo, nas patentes de invenção francesas FR-A1-2.486.952 e FR-A5-2.058,988. Nos casos em que estes produtos não estão disponíveis no mercado, pode-se prepará-los, por exemplo por polimerização catiónica

de óleos diorganopolissiloxanos α, ω -bishidroxilados apropriados, seguido de uma reacção de transferência por meio de um agente como em particular um dihidrogenotetra-alquildissiloxano.

No que diz respeito ao reagente b) ele é escolhido entre orto-aliloxianilina, meta-aliloxianilina e para-aliloxianilina.

Estes compostos podem preparar-se segundo os processos descritos nas referências seguintes: "Journal of American Chemical Society", 70, 1948, p. 592-594, "Chemical Abstracts", 51, 1957, 4423C; "Journal of American Chemical Society", 44, p. 1741-1744; "Bulletin de la Société Chimique de France", 1962 p. 2154-2167.

No processo da presente invenção, utiliza-se geralmente o reagente b) em quantidades precisamente iguais a duas moles por mole do reagente a). Contudo, não se sairia do quadro da presente invenção utilizando quantidades dos reagentes a) e b) tais que a relação molar reagente b)/reagente a) se situe no intervalo compreendido, por exemplo, entre 1,90/1 e 2,1/1; nestas condições, quando a referida relação for superior a 2/1 ou inferior a 2/1, o reagente que não reagiu desempenha o papel de um diluente.

No que respeita ao catalisador, a expressão "metal do grupo da platina" significa que se pode utilizar um qualquer dos seguintes seis metais do grupo VIII da classificação periódica dos elementos: ruténio, ródio, paládio, ósmio, irídio e platina. O catalisador pode ser um metal do grupo da platina sob a forma metálica, de preferência depositado sobre diversos suportes tais



como o negro de fumo, o carbonato de cálcio, as aluminas ou materiais equivalentes. Como composto à base de um metal do grupo da platina, utilizam-se compostos capazes de se dissolver no meio reaccional. O resto ligado ao metal não é crítico desde que satisfaça a estas condições. De entre estes compostos, citar-se-á, a título ilustrativo, os derivados inorgânicos ou orgânicos nos quais o átomo do metal pode encontrar-se em diferentes estados de oxidação como, por exemplo, sais de hidrácidos inorgânicos, sais de oxiácidos inorgânicos, sais de ácidos mono- ou policarboxílicos alifáticos, sais complexos obtidos a partir dos sais atrás citados e de ligantes mono- ou polidentados e complexos à base de um metal elementar e de ligantes mono- ou polidentados. A patente de invenção francesa FR-A5-2.058.988, por exemplo, descreve catalisadores deste tipo.

Para a realização da presente invenção utiliza-se, de preferência, um catalisador constituído por platina sob a forma metálica ou sob a forma de um composto à base de platina. Ainda é mais preferível utilizar complexos à base de platina elementar e ligantes do tipo α, ω -bis(vinil)-diorganopolissiloxano. Um catalisador que é particularmente adaptado é o constituído por um complexo à base de platina elementar e de 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametil-dissiloxano, normalmente designado por catalisador de Karstedt.

A quantidade de catalisador utilizada escolhe-se de maneira que a relação r , definida por

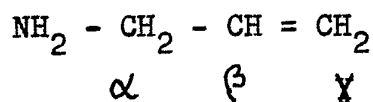
$$r = \frac{\text{peso do metal elementar do grupo da platina contido no catalisador}}{\text{peso total dos reagentes a) + b)}}$$

se situe no intervalo compreendido entre 7×10^{-6} e 200×10^{-6} . Para concentrações tão baixas como 7×10^{-6} , a reacção de hidrossililação tem naturalmente lugar, mas a duração da reacção pode ser muito longa e não ser compatível com um processo industrial, utiliza-se então, de preferência, por razões de ordem económica, uma quantidade de catalisador para o qual a relação r se situa no intervalo compreendido entre 20×10^{-6} e 100×10^{-6} .

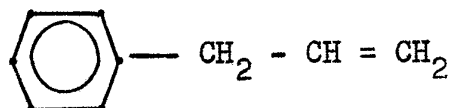
Pode introduzir-se o catalisador no meio reaccional quer sob a forma em que ele se encontra naturalmente, quer sob a forma de uma suspensão ou de uma solução num diluente líquido apropriado. No caso do catalisador mais preferido, constituído por um complexo à base de platina e de um ligante siloxano, utiliza-se este último geralmente sob a forma de uma solução no seio de um hidrocarboneto, como por exemplo benzeno, tolueno ou ciclohexano.

No processo que se acabou de descrever, a taxa de transformação dos reagentes iniciais é de 100 % e as diaminas de fórmula geral I obtidas apresentam uma pureza que atinge, na maioria dos casos, um valor de 100 %. Isto indica que a reacção de adição dos grupos funcionais H-Si ao substrato de aliloxianilina se faz com uma selectividade de 100 % sobre o carbono (Y) da fórmula geral III. Por outro lado, não se observa qualquer envenenamento do catalisador utilizado, seja qual for a sua concentração no meio reaccional. Trata-se de resultados verdadeiramente inesperados face à técnica anterior. Com efeito, neste género de química, os ensinamentos da técnica anterior fazem pensar que se devia estar em presença de pelo menos duas reacções parasitas importantes, consistindo uma delas na adição dos grupos funcio-

nais $\text{H} - \underset{|}{\overset{|}{\text{Si}}}$ ao carbono (β) do substrato de fórmula geral III e, a outra, na reacção dos grupos $\text{H} - \underset{|}{\overset{|}{\text{Si}}}$ com a função terminal NH_2 da aliloxianilina. Estudou-se, em detalhe, na literatura, a hidrossililação de compostos contendo grupos insaturados. Em particular, no que respeita à alilamina:

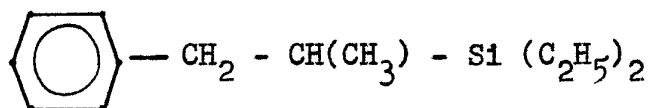
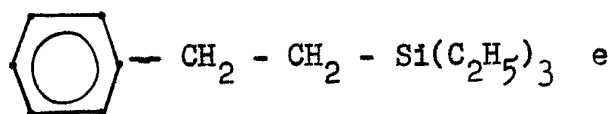


e aos seus derivados N-substituídos, diz-se na publicação : "Organometallic Chemistry Reviews", editada em 1977 pela Elsevier Scientific Publishing Company, p. 52 e 53 e referências citadas, que, quando o catalisador utilizado é um derivado da platina, a hidrossililação deste substrato pelo $\text{H} - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ conduz a uma mistura de isómeros por adições nos carbonos (β) e (γ) para se obter por um lado o composto $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (20 %) e, por outro lado o composto $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (80 %); lê-se igualmente nesta passagem que se pode também dar uma reacção de N-sililação conduzindo ao composto $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. No que respeita a uma alilamina aromática como:



a publicação atrás citada diz também (cf p. 34 a 36) que a adição de $\text{H} - \text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ pode conduzir como no caso da alilamina, à formação de dois isómeros,

...



A propósito do catalisador de hidrossililação, pode-se ainda ler, na publicação atrás citada, na página 4, que de uma forma bastante geral, a presença de amins diversas é de natureza a inibir a sua acção em favor da reacção de hidrossililação.

Como diaminas preferencialmente representativas dos compostos preparados de acordo com o processo da presente invenção, podem citar-se as diaminas de fórmula geral I na qual:

1. Os símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada, comportando 1 a 6 átomos de carbono; a soma $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.
2. Os símbolos R_1 , R_2 e R_3 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada, comportando de 1 a 6 átomos de carbono; os símbolos R_4 e R_5 representam, cada um, um radical fenilo) $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.
3. Os símbolos R_1 , R_2 e R_4 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um radical alquilo de cadeia linear ou ramificada, comportando de 1 a 6 átomos de carbono; os símbolos R_3 e R_5 representam, cada um, um grupo fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.

4. O símbolo R_1 representa um grupo alquilo de cadeia linear ou ramificada, comportando de 1 a 6 átomos de carbono; os símbolos R_2 , R_3 , R_4 e R_5 representam, cada um, um grupo fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.

Como diaminas ainda mais preferencialmente representativas dos compostos preparados de acordo com o processo da presente invenção, pode citar-se as diaminas de fórmula geral I na qual:

5. Os símbolos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 , todos iguais, representam, cada um, um grupo alquilo de cadeia linear comportando de 1 a 3 átomos de carbono; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.

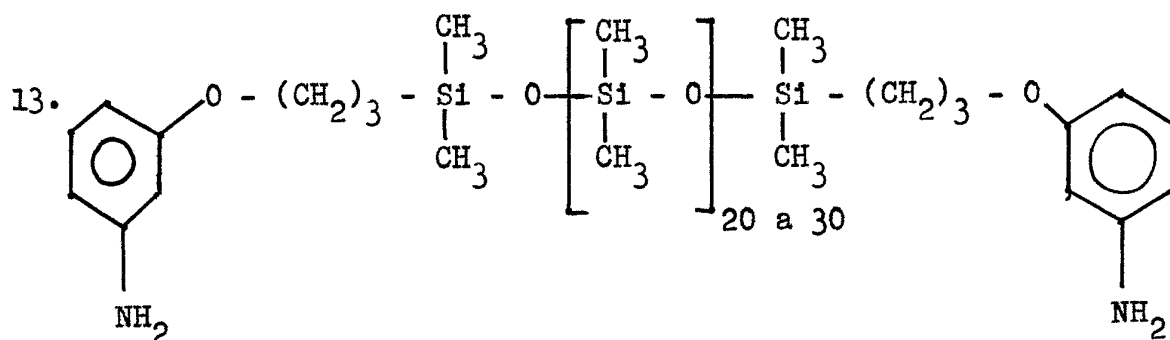
6. Os símbolos R_1 , R_2 e R_3 , todos iguais, representam, cada um, um radical alquilo de cadeia linear comportando de 1 a 3 átomos de carbono; os símbolos R_4 e R_5 representam, cada um, um radical fenilo, $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.

7. Os símbolos R_1 , R_2 e R_4 , todos iguais, representam, cada um, um grupo alquilo de cadeia linear comportando de 1 a 3 átomos de carbono; os símbolos R_3 e R_5 são iguais e representam, cada um, um radical fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência entre 4 e 70.

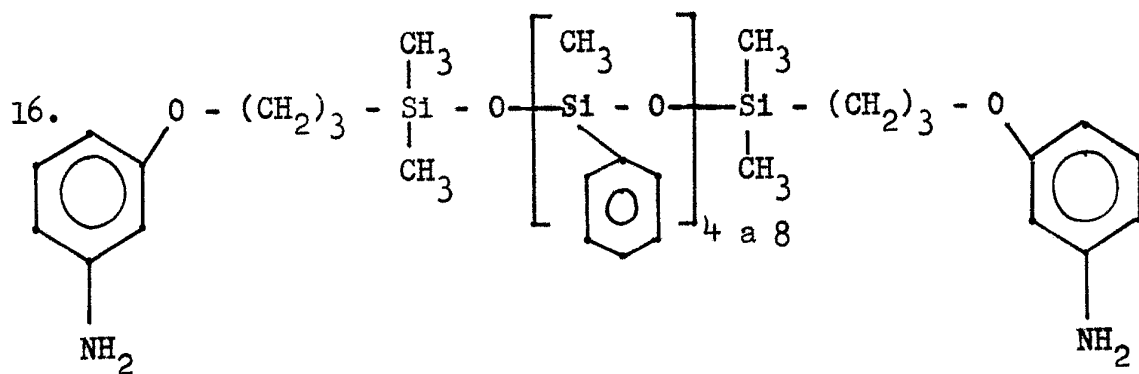
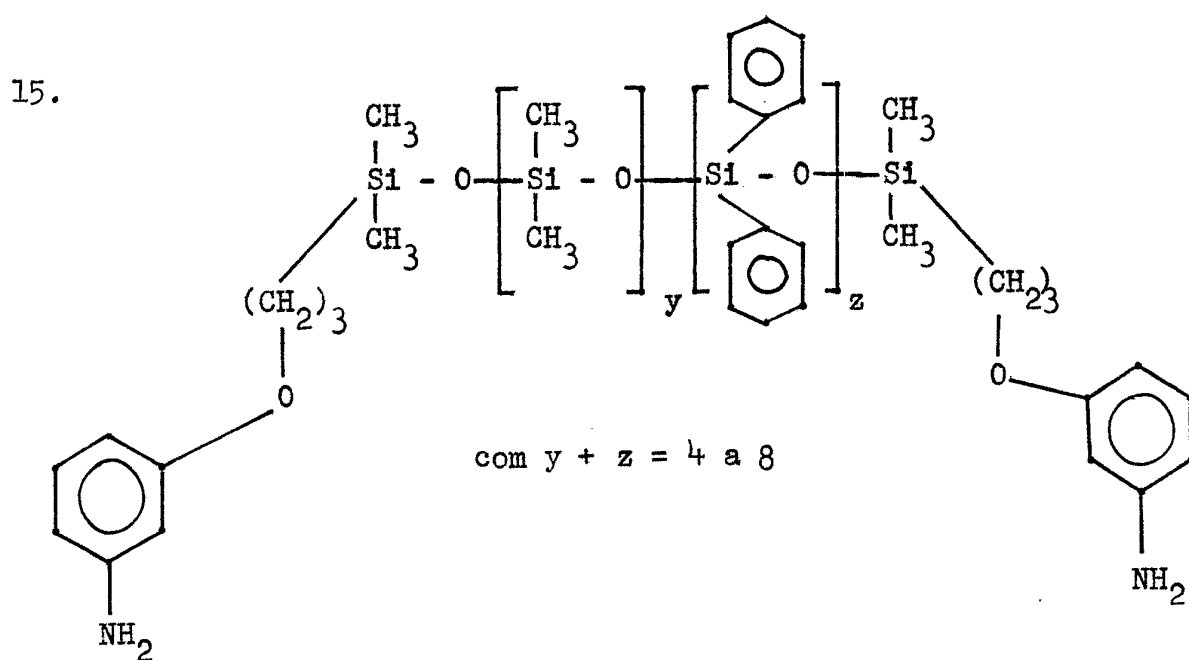
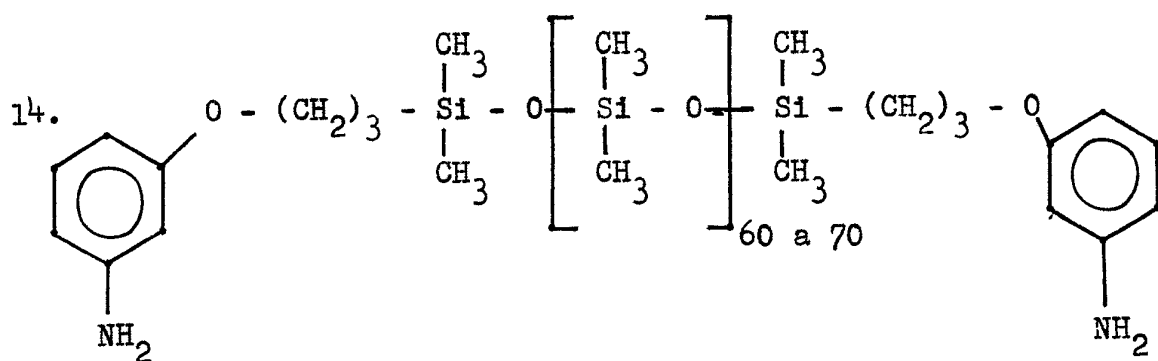
8. O símbolo R_1 representa um radical alquilo de cadeia linear comportando de 1 a 3 átomos de carbono; os símbolos R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são iguais e representam, cada um, um radical fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.

- Como diaminas que são particularmente representativas dos compostos preparados de acordo com o processo da presente invenção pode-se citar as diaminas de fórmula geral I na qual:
9. R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 são iguais e representam um radical metilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência entre 4 e 70.
 10. R_1, R_2 e R_3 são iguais e representam um grupo metilo; os símbolos R_4 e R_5 são iguais e representam um radical fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.
 11. Os símbolos R_1, R_2 e R_4 são iguais e representam, cada um, um radical metilo; os símbolos R_3 e R_5 são iguais e representam, cada um, um radical fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência entre 4 e 70.
 12. O símbolo R_1 representa um radical metilo; os símbolos R_2, R_3, R_4 e R_5 são iguais e representam, cada um, um grupo fenilo; $y + z$ situa-se no intervalo compreendido entre 0 e 100 e, de preferência, entre 4 e 70.

Como exemplos específicos de diaminas que são particularmente representativas dos compostos preparados de acordo com o processo da presente invenção, cita-se, nomeadamente:



...



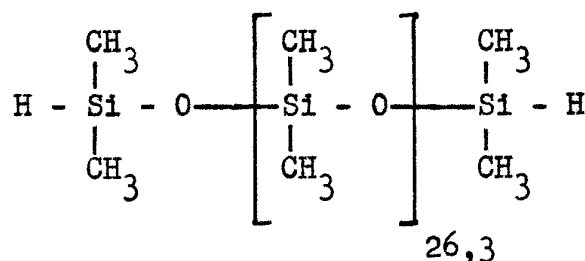
Para realizar na prática o processo de acordo com a presente invenção, carrega-se primeiro o reactor utilizado com o

reagente a) a que se adiciona em seguida o catalisador. Depois, introduz-se a aliloxianilina b) na massa reaccional agitada; esta adição faz-se de uma forma progressiva para controlar o melhor possível a exotermicidade da reacção. De uma forma geral, a reacção de hidrossililação realiza-se a uma temperatura compreendida entre 40 e 120°C e, de preferência, entre 50 e 100°C, operando numa atmosfera inerte de azoto anidro. Uma vez terminada a introdução da aliloxianilina, mantém-se a mistura reaccional nas condições de temperatura atrás citadas, durante um intervalo de tempo pelo menos igual a 6 horas e, de preferência, compreendido entre 20 minutos e 2 horas.

Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção sem no entanto a limitarem.

Exemplo 1

Em um reactor de vidro munido de um agitador central, de uma ampola de escoamento e de um dispositivo de refrigeração ascendente no qual se estabelece uma sobrepressão de azoto seco, carrega-se 45 g (0,0216 mole) de um α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxano de fórmula:

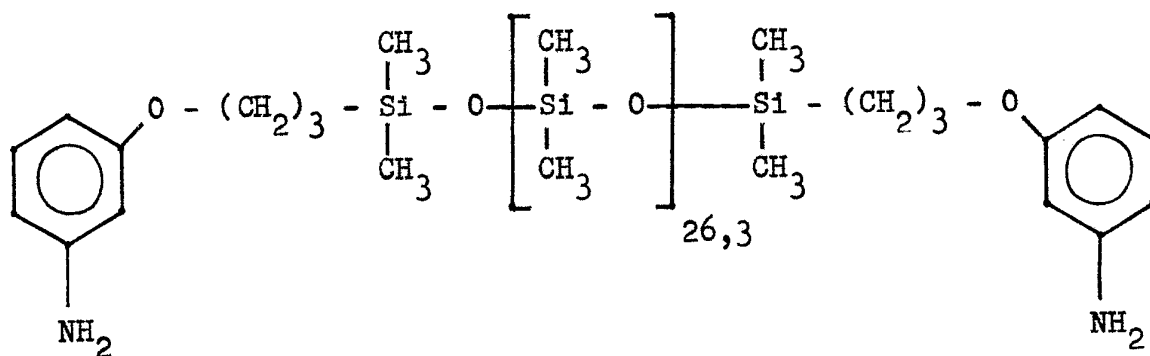


com uma massa molecular da ordem de 2082 g.

Introduz-se em seguida o reactor num banho de óleo pré-aquecido a 55°C e adiciona-se depois o catalisador. Trata-se

do catalisador de Karsted (complexo à base de platina elementar e de ligantes de 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametil-dissiloxano) em solução no seio de tolueno (concentração de 3,5 % em peso) e in troduz-se com uma seringa 120 microlitros desta solução de catalisador; a relação r (peso de platina elementar utilizada/peso da massa reaccional) é igual a 60×10^{-6} .

Em seguida, introduz-se progressivamente no reactor 6,45 g (0,0432 mole) de meta-alloxianilina, no decurso de 40 minutos, de modo a controlar a exotermicidade da reacção (mantém-se a temperatura a 55°C). Uma hora após o fim do escoamento volta-se à temperatura ambiente. O produto obtido, com um peso de 51,4 g, é um óleo viscoso límpido, com uma cor castanha alaranjada, apresentando um espectro de RMN do protão de acordo com a estrutura:



A massa molecular é da ordem de 2380 g. Nestas condições, a taxa de transformação dos reagentes utilizados é de 100 % (por RMN e análise por infravermelho, não se detecta nem amina nem oligómero de siloxano hidrogenado) e o rendimento em peso na di-amina desejada é de 100 %.

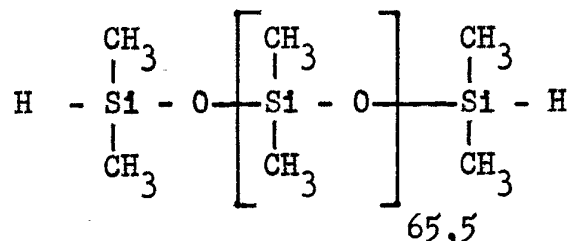
Exemplo 2

O modo operativo é idêtico ao descrito no exemplo 1,

4

excepto no que diz respeito aos seguintes pontos.

. carrega-se 20 g (0,004 mole) de um α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxano de fórmula,

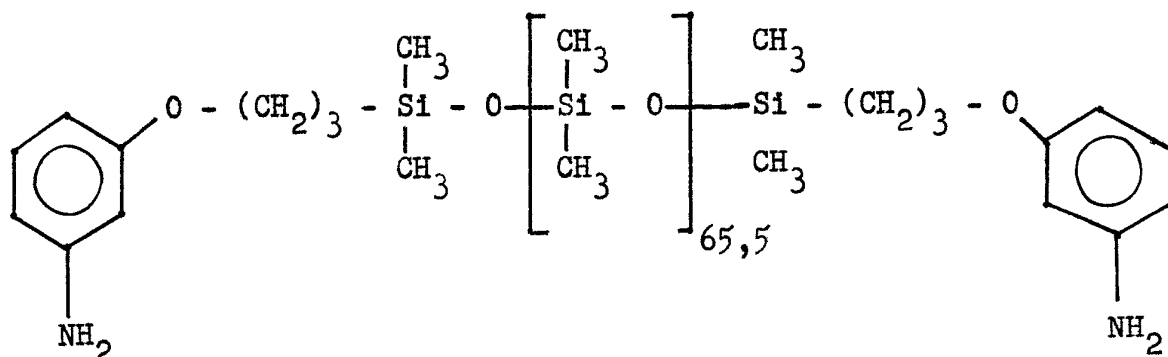


cuja massa molecular é da ordem de 4982 g;

. utiliza-se 50 microlitros da solução de catalisador; a relação r (peso da platina elementar/peso da massa reaccional) é igual a 64×10^{-6} ;

. faz escoar para dentro do reactor, durante 45 minutos, 1,2 g (0,008 mole) de meta-alloxianilina e volta-se à temperatura ambiente 30 minutos após o fim do escoamento deste reagente.

O produto obtido, com um peso de 21,1 g é um óleo viscoso alaranjado, com um espectro de RMN do protão de acordo com a estrutura:



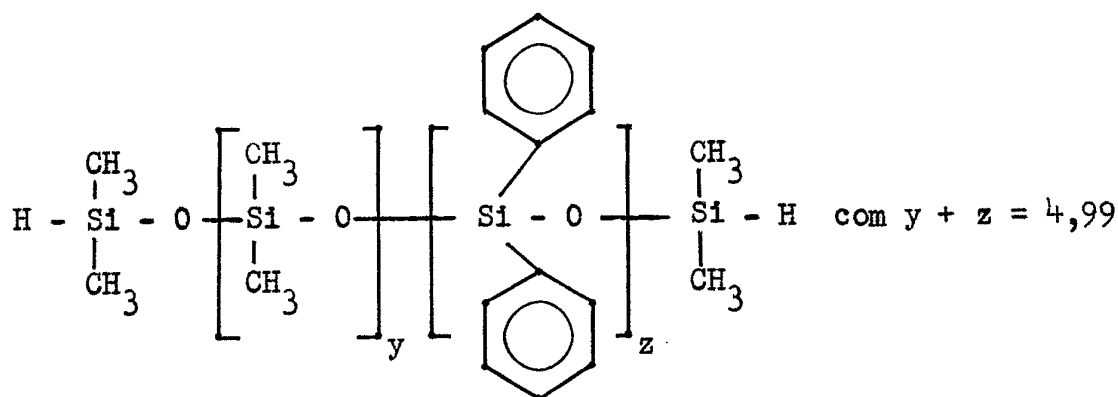
e apresenta uma massa molecular da ordem de 5280 g. Nestas condições, a taxa de transformação dos reagentes utilizados é de

100 % (por RMN e análise de infravermelho, não se detecta nem amina nem o oligómero de siloxano hidrogenado) e o rendimento em peso da diamina desejada é de 100 %.

Exemplo 3

O modo operatório é idêntico ao descrito no exemplo 1, excepto no que respeita aos seguintes pontos:

. carrega-se 105 g (0,07 mole) de um α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxano de fórmula geral:

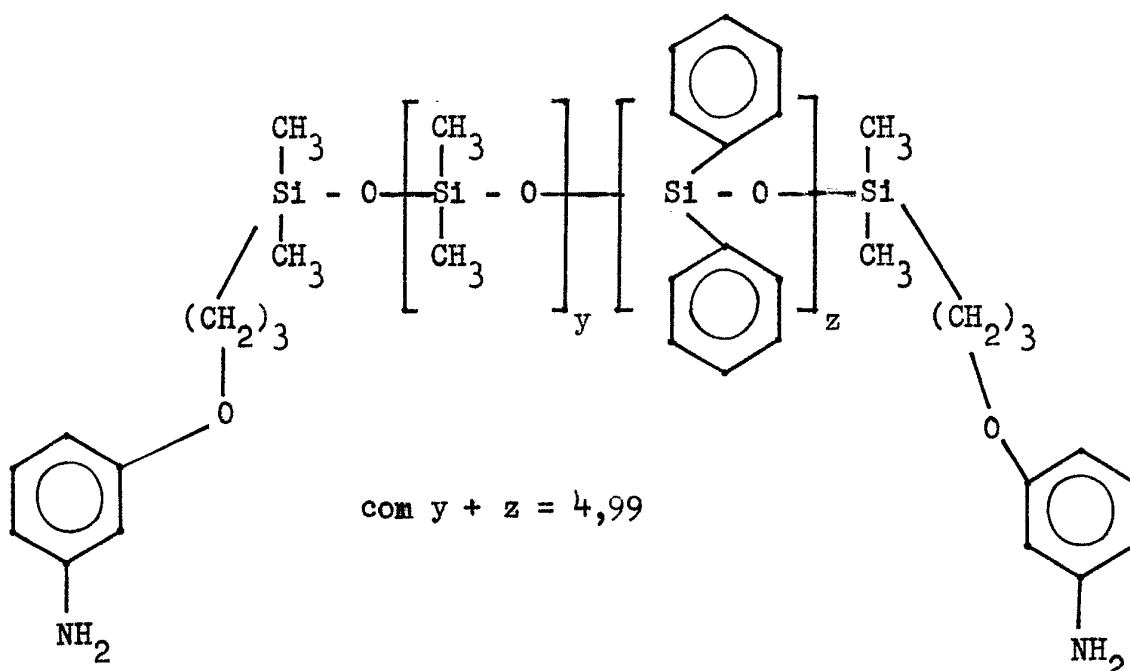


cuja massa molecular é da ordem de 1492 g;

. utiliza-se 350 microlitros da solução de catalisador; a relação r (peso de platina elementar/peso da massa reaccional) é igual a 75×10^{-6} ;

. faz-se escoar para o reactor, no decurso de 50 minutos, 21 g (0,14 mole) de meta-aliloxianilina e volta-se à temperatura ambiente 30 minutos após o fim do escoamento deste reagente.

O produto obtido, com um peso de 125,3 g, é um óleo viscoso, acastanhado, apresentando um espectro de RMN do protão de acordo com a estrutura,

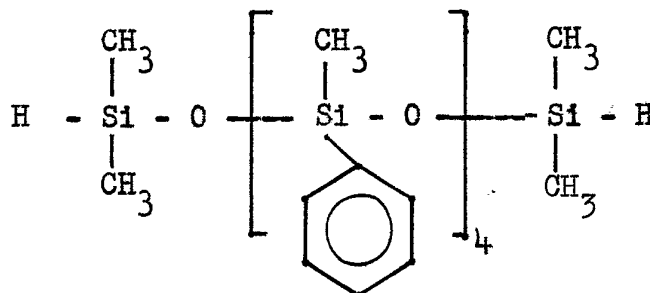


e com uma massa molecular da ordem de 1790 g. Nestas condições, a taxa de transformação dos reagentes utilizados é de 100 % (por RMN e análise infravermelho, não se detecta nem amina nem oligómero de siloxano hidrogenado) e o rendimento em peso, da diamina desejada, é de 100 %.

Exemplo 4

O modo operatório é idêntico ao descrito no exemplo 1, excepto no que diz respeito aos pontos seguintes:

. carrega-se 312 g (0,46 mole) de um α, ω -bis(hidrogeno)-diorganopolissiloxano de fórmula:

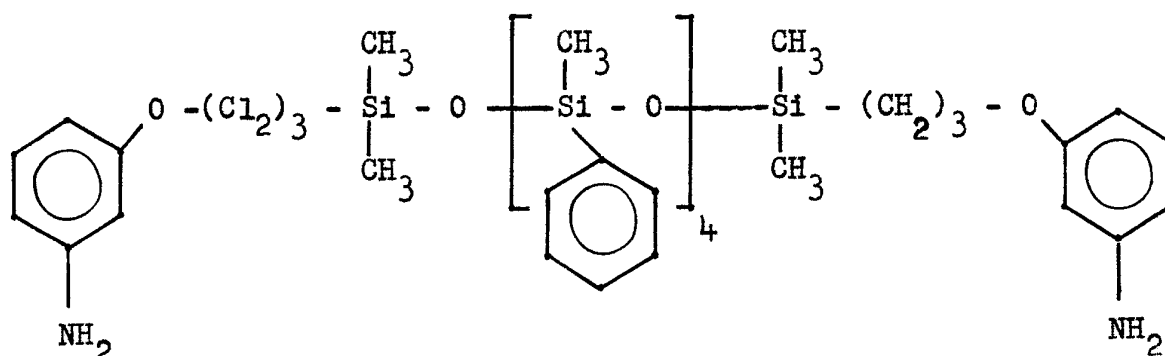


cuja massa molecular é da ordem de 678 g;

. utiliza-se 1,49 cm³ da solução de catalisador; a relação r (peso de platina elementar/peso da massa reaccional) é igual a 91×10^{-6} ;

. faz-se escoar para o reactor, no decurso de 60 minutos, 137 g (0,92 mole) de meta-aliloxianilina e volta-se à temperatura ambiente 30 minutos após o fim do escoamento deste reagente.

O produto obtido, com um peso de 448,9 g é um óleo viscoso, castanho alaranjado, apresentando um espectro de RMN do protão de acordo com a estrutura:



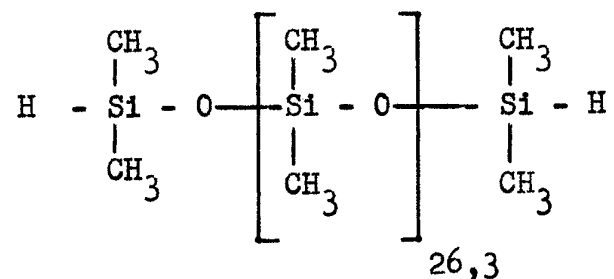
e com uma massa molecular da ordem de 976 g. Nestas condições, a taxa de transformação dos reagentes utilizados é de 100 % (por análise RMN e análise por infravermelho, não se detecta nem amina nem oligómero de siloxano hidrogenado) e o rendimento em da diamina desejada é de 100 %.

Exemplo 5

O modo operativo é idêntico ao descrito no exemplo 1, excepto no que respeita aos seguintes pontos:

. carrega-se 2 g ($9,6 \times 10^{-4}$ mole) de um α, ω -bis(hi

drogeno)-diorganopolissiloxano de fórmula:



com uma massa molecular da ordem de 2082 g;

. utiliza-se 0,6 microlitro da solução de catalisador; a relação r (peso de platina elementar/peso da massa reacional) é igual a 7×10^{-6} ;

. faz-se escoar para o reactor, no decurso de 10 minutos, 0,286 g ($1,92 \times 10^{-3}$ mole) de meta-aliloxianilina e acompanha-se o desenrolar da reacção por espectrometria de infravermelho. São necessárias cerca de 48 horas de reacção a 55°C para que a banda Si-H no espectro de infravermelho desapareça totalmente ($\bar{\nu} = 2150 \text{ cm}^{-1}$ e 920 cm^{-1}).

A diamina obtida é a descrita no exemplo 1.

[illegible]
$$\text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_1 \end{matrix} - \text{O} - \left[\text{Si} \begin{matrix} \text{R}_2 \\ | \\ \text{R}_3 \end{matrix} - \text{O} \right]_y - \left[\text{Si} \begin{matrix} \text{R}_4 \\ | \\ \text{R}_5 \end{matrix} - \text{O} \right]_z - \text{Si} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ | \\ \text{R}_1 \end{matrix} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O}$$

(I)

. o átomo de oxigênio do grupo fenoxi-alquila está nas posições orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do núcleo benzênico ligado ao átomo de azoto;

. R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 , iguais ou diferentes, representam, cada um, um radical hidrocarbonado monovalente escolhido entre os

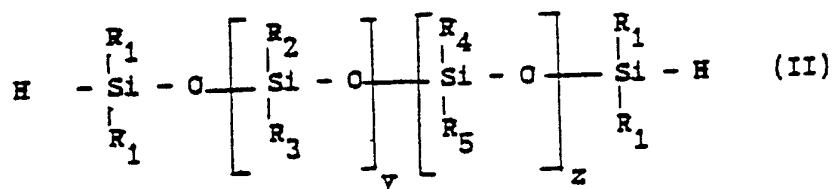
4.

grupos alquilo de cadeia linear ou ramificada comportando 1 a 12 átomos de carbono , sendo estes grupos eventualmente substituídos por um ou vários átomos de cloro, bromo ou flúor ou por um grupo ciano; fenilo eventualmente substituído por um ou vários grupos alquilo e/ou alcoxi com 1 a 4 átomos de carbono ou por um ou vários átomos de cloro;

os símbolos y e z representam números, iguais ou diferentes, inteiros ou fraccionários, cuja soma está contida no intervalo compreendido entre 0 e 100;

caracterizado pelo facto de se fazer reagir directamente:

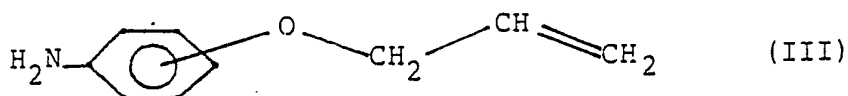
- a) um alfa, omega-bis(hidrogeno)-diorganopolisiloxano de formula geral



na qual

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, y e z têm os significados definidos antes,

- com b) uma aliloxianilina de fórmula



na qual o radical aliloxi está em posição orto, meta ou para em relação ao átomo de carbono do núcleo benzénico ligado ao átomo

de azoto,

- sendo esta reacção de hidrosililação realizada na ausência do dissolvente, a uma temperatura inferior a 120°C e na presença de um catalisador constituído por um metal do grupo da platina, sob a forma metálica ou sob a forma de um composto à base de um metal do grupo da platina.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se utilizar o reagente b) em quantidades iguais a duas moles por cada mole do reagente a).

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo facto de o catalisador consistir em platina tomada sob forma metálica ou sob a forma de um composto à base de platina.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se utilizar uma quantidade de catalisador tal que a relação:

$$r = \frac{\text{peso do metal elementar do grupo da platina}}{\text{contido no catalisador}}$$

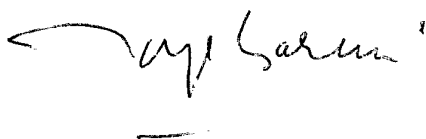
esteja contida no intervalo compreendido entre 7×10^{-6} e 200×10^{-6} .

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações

4

1 a 4, caracterizado pelo facto de se carregar primeiro, no reactor utilizado o reagente a), ao qual se adiciona em seguida o catalisador, introduzindo-se depois, progressivamente, a aliloxianilina (reagente b), na massa reaccional em agitação.

Lisboa, 23 de Fevereiro de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

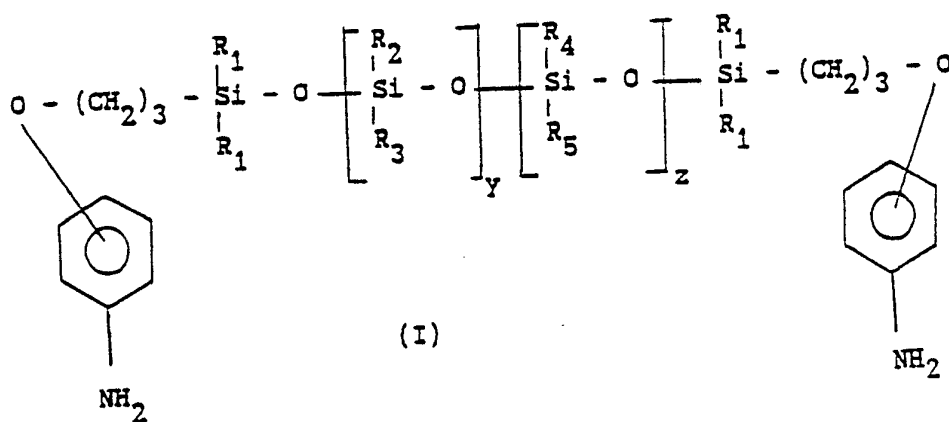


C

R E S U M O

"Processo para a preparação de diaminas aromáticas comportando um grupo diorganopolisiloxano"

A presente invenção diz respeito a um novo processo para a preparação de alfa, omega-bis(fenoxialquilamino)-diorganopolisiloxanos de fórmula geral



que consiste em realizar uma hidrosililação directa em massa de alquiloxianilinas, por meio de diferentes alfa, omega-bis(hidrogeno)-diorganopolisiloxanas apropriados. A selectividade da reacção é praticamente de 100 %.

Os compostos da presente invenção utilizam-se como aditivos para lubrificantes ou revestimentos ou ainda como produtos intermédios para a preparação de copolímeros.

Lisboa, 23 de Fevereiro de 1988

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

[Handwritten signature]