

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 janvier 2009 (08.01.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/003956 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07F 7/18 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2008/058310

(22) Date de dépôt international : 27 juin 2008 (27.06.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
07 04718 29 juin 2007 (29.06.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA OPERATIONS** [FR/FR]; 40 rue de la Haie Coq,
F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **VIDAL,
Thierry** [FR/FR]; 10 rue Saint-Maximin, F-69003 Lyon
(FR). **PEVERE, Virginie** [FR/FR]; 37 rue Bataille,
F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataires : **DELENNE, Marc** etc.; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la Haie Coq,
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD OF PREPARING HYDRAZO-SILANE COMPOUNDS BY NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION REAC-
TION

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES HYDRAZO-SILANES PAR REACTION DE SUBSTITUTION
NUCLEOPHILE

(57) Abstract: The present invention relates to a method of preparing intermediate hydrazo-silane compounds (precursors of azo-
silane compounds), in which use is made, in the presence of a solvent, preferably N-methyl-pyrrolidone, of: - a precursor W-Z,
wherein W represents a halogen and Z represents one particular alkyl, aryl or aralkyl group, - a specific nucleophilic agent, for
example potassium cyanate, - an alkoxylated hydrazocarboxylate precursor.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de composés intermédiaires hydrazo-silanes (précurseurs
de composés azo-silanes), dans lequel on met en œuvre, en présence d'un solvant, de préférence la N-méthylpyrrolidone : - un
précurseur W-Z, W représentant un halogène et Z représentant un groupe alkyle, aryle ou aralkyle particulier, - un agent nucléophile
spécifique, par exemple un cyanate de potassium, - un précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé.

WO 2009/003956 A2

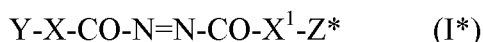
PROCEDE DE PREPARATION DE COMPOSES HYDRAZO-SILANES
PAR REACTION DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE

5 Le domaine de l'invention est celui de la synthèse de composés intermédiaires du type hydrazo-silanes fonctionnalisés, précurseurs de composés azo-silanes fonctionnalisés. Les composés hydrazo-silanes plus spécialement concernés par l'invention sont ceux comprenant au moins un groupe hydrazo activé. Cette activation peut résulter, par exemple, de la présence de groupements carbonyle voisins des azotes. La partie silane
 10 de ces composés peut comprendre en particulier des groupements hydrolysables ou condensables de type $\equiv\text{SiOR}$ ou $\equiv\text{SiOH}$.

De tels composés hydrazo-silanes sont des intermédiaires transformables par oxydation en composés azo-silanes à groupe(s) azo activé(s) (comme par exemple ceux à groupe $-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-$). Ces derniers composés sont très utiles, notamment
 15 dans la synthèse de molécules organiques actives (en particulier hétérocycles azotés) utilisables dans les domaines de l'agrochimie et de la pharmacie, par exemple en tant que diénophiles en réaction d'hétéro-Diels Alder. Ils peuvent être également utiles comme agents de couplage charge blanche - élastomère dans les compositions d'élastomère(s) comprenant une charge blanche, notamment une matière siliceuse
 20 (telle qu'une silice précipitée), à titre de charge renforçante.

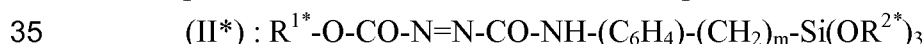
Cependant, peu de ces composés sont accessibles, en particulier en raison de leur préparation difficile. Il serait donc souhaitable de remédier à cela, en augmentant le nombre des voies d'accès à ces composés azo-silanes et donc des voies de synthèse des précurseurs hydrazo-silanes.

25 La demande de brevet FR-A-2340323 divulgue des composés azo-silanes de formule:



dans laquelle X et X^1 sont identiques ou différents et représentent chacun un groupement imino, un atome d'oxygène ou un groupement méthylène substitué ou non substitué ; Y est un groupement alkyle, aryle ou aralkyle, substitué ou non substitué,
 30 ou est identique à Z^* ; Z^* est un groupement alkyle, aryle ou aralkyle qui présente comme substituant au moins un groupe silane de formule $\text{Si}(\text{OR})_3$ ou $\text{OSi}(\text{OR})_3$ dans laquelle R est un groupement alkyle à chaîne droite ou ramifiée, de préférence avec 1 à 6 atomes de carbone.

En particulier, cette demande cite des composés azo-silanes de formule (II*) et (III*) :



dans lesquelles R^{1*} et R^{2*} sont identiques ou différents et représentent chacun un groupement alkyle à chaîne droite ou ramifiée, contenant de préférence entre 1 et 6 atomes de carbone, m est égal à 0, 1, 2 ou 3 et n est égal à 1, 2 ou 3.

Un composé azo-silane de formule Ethyl-O-CO-N=N-CO-NH-(CH₂)₃-Si(OEthyl)₃,
5 conforme à la formule (III*), est divulgué dans l'exemple 3.

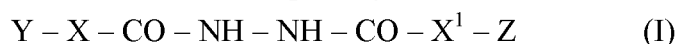
L'étape clé de la synthèse de ce type de composés azo-silanes à groupe azo activé réside dans l'oxydation d'une fonction de type hydrazo (NH-NH) du précurseur, en fonction azo (N=N) correspondante, à l'aide d'un système oxydant comprenant un oxydant formé par un dérivé halogéné (chlore, brome, N-Bromosuccinimide par
10 exemple) et une base de type pyridine.

Selon la demande de brevet FR-A-2340323, les précurseurs hydrazo des composés azo-silanes à groupe azo activé sont obtenus par réaction d'un carbazate substitué avec un isocyanate substitué. Ainsi, les précurseurs hydrazo des composés azo-silanes de
15 formule (II*) sont préparés en condensant un carbazate d'alkyle (R^{1*}) avec un p-isocyanato-aryl ou un p-isocyanato-aralkyl-trialcoxy(R^{2*})silane ; et les précurseurs hydrazo des composés azo-silanes de formule (III*) sont préparés en condensant un carbazate d'alkyle (R^{1*}) avec un isocyanato-alkyl-trialcoxy(R^{2*})silane. L'isocyanatopropyl-trialcoxysilane est obtenu en utilisant, comme matières premières, l'aminopropyl-trialcoxysilane et le chloroformiate d'alkyle (par exemple éthyle) ou
20 d'aryle (par exemple phényle).

Cette synthèse connue d'intermédiaires hydrazo-silanes est perfectible notamment en termes de rendement, de sélectivité et de coût.

Dans ce contexte, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer
25 un procédé de préparation d'au moins un composé hydrazo-silane de formule (I) telle que définie dans la revendication 1 transformable en un composé azo-silane, par oxydation du groupement hydrazo, ce procédé offrant une voie alternative d'accès à un intermédiaire clé, pouvant permettre d'améliorer le rendement, la productivité et/ou l'économie du procédé.

30 Cet objectif, parmi d'autres, est atteint par l'invention qui concerne, tout d'abord, un procédé de préparation d'au moins un composé hydrazo-silane de formule (I):



dans laquelle :

35

→ X est

un groupe amine $-NR^\circ$, avec R° représentant un atome d'hydrogène (H), un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué;
 5 un atome d'oxygène,
 un atome de soufre,
 une liaison covalente
 ou un groupe alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, substitué ou non substitué ;

10

→ X^1 est

un groupe amine $-NR^\circ$, avec R° représentant un atome d'hydrogène (H), un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué,
 15 un atome d'oxygène,
 un atome de soufre
 ou un groupe alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, substitué ou non substitué ;

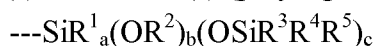
20

→ Y est un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué ou étant le même que Z et étant éventuellement porteur d'au moins un hétéroatome (par exemple O, N ou S ; Y pouvant ainsi contenir par exemple des groupements éther, tels que ceux compris dans des restes (poly)alkylène(par exemple éthylène)glycol) ; et

25

→ Z est un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué par au moins un groupe polyorganosiloxane et/ou au moins un groupe silane, ce(s) groupe(s) substituant(s) (polyorganosiloxane et/ou silane) répondant à la formule :

30



35

dans laquelle :

→ a, b, c sont des nombres entiers choisis de telle sorte que $a + b + c = 3$;

→ R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe aralkyle (aryle en C_6 - C_{18} , alkyle en C_1 - C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué et étant éventuellement porteur d'au moins un hétéroatome ;

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

1. à mettre en œuvre, ou à préparer puis à mettre en œuvre comme réactif un précurseur W-Z, W représentant un groupe partant, de préférence halogène (en particulier le chlore) ;
2. à mettre en œuvre, ou à préparer puis à mettre en œuvre, comme réactif un agent nucléophile de type (formule) $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$, v représentant la valence de l'anion et w la valence du cation (si $v=w$ alors $p=1$ et si $v \neq w$ alors $pw=v$), X^1 étant tel que défini ci-dessus et M étant choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux (de préférence le potassium), les ammoniums, les phosphoniums ou encore les imidazoliums, l'agent nucléophile (notamment de type $O=C-X^{1-}, M^+$) étant de préférence un cyanate de potassium, d'ammonium ou de phosphonium ;
3. à mettre en œuvre, ou à préparer puis à mettre en œuvre, comme réactif un précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) :



dans laquelle X et Y sont tels que définis ci-dessus.

Lorsque a (respectivement b) est égal à 2 ou à 3, alors les 2 ou 3 groupes correspondants R^1 (respectivement R^2) peuvent être différents ou, en général, identiques, entre eux.

Dans le présent exposé, par composés (ou intermédiaires) hydrazo-silanes de formule (I), on entend les composés de formule (I) ci-dessus pour lesquels le (ou chaque) groupe substituant du groupe Z est un groupe polyorganosiloxane ou un groupe silane, répondant à la formule $---SiR^1_a(OR^2)_b(OSiR^3R^4R^5)_c$ ci-dessus.

Cette nouvelle voie de synthèse d'intermédiaires hydrazo-silanes de formule (I) est facile à mettre en œuvre et permet d'atteindre un rendement et une sélectivité intéressants, tout en restant économiquement viable. A cet égard, cette alternative de synthèse permet de limiter la consommation en réactif de type silane, par rapport à la voie de synthèse connue évoquée ci-dessus.

Selon un mode avantageux de mise en œuvre, la nouvelle voie de synthèse selon l'invention se démarque de la voie de synthèse connue évoquée ci-dessus aussi en ce qu'aucun intermédiaire réactionnel issu du précurseur W-Z et porteur de groupements issus de l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}$, $pM^{(w+)}$, tel que défini ci-dessus, n'intervient lors du procédé.

De même, selon un autre mode particulier de mise en œuvre, aucun intermédiaire réactionnel issu du précurseur W-Z et porteur de groupements amine n'intervient lors du procédé.

Les étapes 1 et/puis 2 sont préférentiellement effectuées avant ou en même temps que l'étape 3.

A l'issue de l'étape 3, il est possible selon une variante de l'invention de récupérer le composé hydrazo-silane de formule (I) visé, par tout moyen approprié.

Une telle récupération peut se faire en isolant ou non du milieu réactionnel final le composé hydrazo-silane de formule (I).

Selon un mode particulier de réalisation, on récupère le composé hydrazo-silane de formule (I) visé après dilution à l'aide d'un solvant organique, éventuel lavage à l'eau, voire séchage, puis élimination (par exemple par évaporation sous vide) de la phase organique.

La réaction de l'étape 3 est par exemple une réaction de substitution nucléophile suivie d'une condensation.

Selon une modalité particulière de l'invention, on fait en sorte que le milieu réactionnel, notamment lors de l'étape 3, comprenne un solvant S, de préférence un solvant polaire choisi parmi les alcanes et les éthers, et, plus préférentiellement encore, choisi dans le groupe comprenant le tétrahydrofurane (THF), le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile (ACN), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le sulfonane, le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le toluène, l'heptane, le cyclohexane, le dichlorométhane et leurs mélanges ; la N-méthylpyrrolidone (NMP) est particulièrement préférée.

Le solvant S peut être éventuellement éliminé du milieu réactionnel, notamment obtenu à l'issue de l'étape 3. Cette éventuelle élimination du solvant S peut être effectuée par tout moyen de séparation approprié, de préférence par distillation.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend une étape 4, dans laquelle on chauffe le milieu réactionnel à une température T_r supérieure ou égale à 80 °C, en particulier supérieure ou égale à 90 °C, de manière notamment que la synthèse du composé hydrazo-silane de formule (I) visé suive son cours. La température T_r (température réactionnelle) est un paramètre essentiel de cette variante préférée de l'invention.

Le procédé selon l'invention se distingue de la voie isocyanate connue notamment par la demande de brevet FR-A-2340323, en particulier en ce que, conformément à l'invention, on évite la fonctionnalisation du précurseur de type silane par un groupement NCO :

- selon un premier mode de réalisation (voie dite chloropropyle) :
⇒ de préférence en réalisant une réaction directe et rapide, notamment à une température particulière, entre un précurseur de type silane (par exemple choisi parmi les silanes halogénés), un agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}$, $pM^{(w+)}$ (de préférence un cyanate) et un précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) (en particulier un carbazate d'alkyle (par exemple un carbazate d'éthyle) ;
- selon un deuxième mode de réalisation (voie dite carbamate) :
⇒ de préférence en réalisant une réaction indirecte dans laquelle on utilise un agent bloquant B° de l'intermédiaire formé par réaction de l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}$, $pM^{(w+)}$, avec le précurseur W-Z, de préférence de type silane, l'intermédiaire bloqué étant un isocyanate qui conduit au composé hydrazo-silane de formule (I) visé par réaction, notamment à une température particulière, avec le précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) (notamment un carbazate d'alkyle (par exemple un carbazate d'éthyle).

Dans ces deux modes de mise en œuvre, notamment le choix d'utiliser un agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}$, $pM^{(w+)}$ (de préférence un cyanate), en particulier basique, et une température élevée n'était pas évident, en particulier car l'homme du métier sait qu'il est préférable d'être en milieu neutre et à température modérée pour limiter une réaction parasite de trimérisation, étant entendu par ailleurs qu'une température élevée favorise la réaction.

Premier mode de réalisation (voie dite chloropropyle)

Conformément à ce mode de réalisation, on fait en sorte que le précurseur W-Z réagisse avec le précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) et avec l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$ (de préférence un cyanate), pour produire directement le composé hydrazo-silane de formule (I) visé.

5

Selon une variante préférée de ce mode de réalisation, le milieu réactionnel comprend, en quantité catalytique, au moins un catalyseur, notamment de la réaction entre le précurseur W-Z (de préférence de type silane) et l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$ (de préférence un cyanate).

10

Ledit catalyseur est de préférence choisi dans le groupe comprenant les halogénures (par exemple le bromure) d'ammonium, de guanidinium, d'imidazolium et de phosphonium ; il est plus particulièrement choisi dans le groupe comprenant les halogénures (par exemple le bromure) d'ammonium et les halogénures (par exemple le bromure) de phosphonium ; le bromure de tétrabutylammonium est très préféré.

15

Dans le cadre de ce premier mode de réalisation, Tr est de préférence la température du milieu réactionnel au moins pour la réaction entre le précurseur W-Z et l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$ (de préférence un cyanate), ou pour l'ensemble des réactions.

20

De manière préférée, dans ce premier mode de réalisation, on porte le milieu réactionnel à une température Tr supérieure ou égale à 95 °C, de préférence comprise entre 100 et 120 °C. La température Tr est par exemple d'environ 105 °C.

Il est en outre préférable d'agiter le milieu réactionnel maintenu à cette température Tr au moins jusqu'à la consommation complète du précurseur W-Z.

25

Deuxième mode de réalisation (voie dite carbamate)

30

Conformément à ce mode de réalisation, on incorpore, dans le milieu réactionnel, un agent bloquant B° de formule HR^6 , avec R^6 correspondant à un groupe monovalent choisi de telle sorte que HR^6 appartienne au groupe comprenant les alcools (en particulier le méthanol ou l'éthanol, l'éthanol étant préféré), les amides et imides linéaires ou cycliques, les dicétones, les oximes, les imidazoles, les pyrrazoles, les triazoles et leurs mélanges.

35

Ces exemples d'agent bloquant des fonctions isocyanate sont connus de l'état de la technique («Progress in Organic Coating», 1999, vol. 36, pages 148-172).

En outre, dans ce mode de réalisation, on fait en sorte que le précurseur W-Z réagisse avec l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$, de préférence un cyanate, et l'agent bloquant B° pour produire un dérivé de W-Z bloqué et de formule (III) :

5 R^6-CO-X^1-Z , celui-ci étant propre à réagir avec le précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) pour produire le composé hydrazo-silane de formule (I) visé.

Le brevet US 3598852 illustre (notamment dans son exemple 1) l'obtention d'un carbamate de formule $CH_3O-CO-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$, conforme à la formule (III), à partir d'un précurseur W-Z de type silane, d'un cyanate et d'un agent bloquant B° .

10

Suivant une variante préférée, on fait tout d'abord réagir le précurseur W-Z, de préférence de type silane, avec l'agent bloquant B° , avant d'introduire le produit de cette réaction dans le milieu réactionnel où ce dérivé de W-Z bloqué (isocyanate) de formule (III) est mélangé au précurseur hydrazocarboxylatealcoxylé de formule (II) (notamment un carbazate (II)) et au solvant S.

15

Pour plus de détails sur ce type de préparation d'un dérivé de W-Z bloqué par un agent bloquant B° , on peut se reporter par exemple, au brevet EP 0212058 (US 4697009).

20

De manière préférée, dans ce deuxième mode de réalisation, on porte, lors de l'étape 4 de chauffage, le milieu réactionnel à une température Tr supérieure ou égale à $100^\circ C$, de préférence supérieure ou égale à $120^\circ C$, en particulier comprise entre 130 et $160^\circ C$.

Il est en outre préférable d'agiter le milieu réactionnel maintenu à cette température Tr au moins jusqu'à la consommation complète du précurseur W-Z.

25

De préférence, dans le procédé selon l'invention, notamment dans les deux modes de réalisation décrits ci-dessus, les quantités de réactifs mises en œuvre sont stœchiométriques.

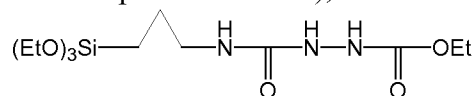
30

Selon une disposition pratique souhaitée du procédé selon l'invention, notamment dans les deux modes de réalisation, la réaction qui fait suite à l'étape 3 (par exemple dans le cadre de l'étape 4 de chauffage) s'effectue de préférence sous agitation et sous pression atmosphérique, durant plusieurs heures (par exemple entre 2 et 4 heures).

35

Les températures indiquées dans le présent exposé correspondent à des températures données à la pression atmosphérique. L'homme du métier est à même d'effectuer les correctifs qui s'imposent pour une pression différente de la pression atmosphérique.

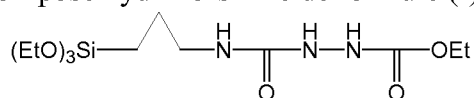
A titre d'exemple, le procédé selon l'invention concerne la préparation d'un composé hydrazo-silane (précurseur d'un composé azo-silane), de formule :



5 procédé dans lequel :

- on met en œuvre, ou on prépare puis on met en œuvre, un précurseur $\text{EtOSi}(\text{OEt})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- on met en œuvre, ou on prépare puis on met en œuvre, un cyanate de potassium
- on met en œuvre, ou on prépare puis on met en œuvre, un précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule $\text{NH}_2\text{NHCOOEt}$
- 10 - éventuellement on met en œuvre, ou on prépare puis on met en œuvre, un agent bloquant B° (type caprolactame)

- on fait réagir le précurseur $\text{EtOSi}(\text{OEt})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, le cyanate de potassium, l'éventuel agent bloquant, et le précurseur $\text{NH}_2\text{NHCOOEt}$, en présence d'un solvant S, de préférence la N-méthylpyrrolidone (NMP)
- 15 - on chauffe le milieu réactionnel à une température Tr supérieure ou égale à 80 °C, de préférence supérieure ou égale à 90°C, de manière que la synthèse du composé hydrazo-silane de formule (I) visé, suive son cours
- on élimine le solvant S, de préférence par distillation
- 20 - on récupère le composé hydrazo-silane de formule (I) visé :



Le procédé selon l'invention, en particulier lorsqu'un solvant S est mis en œuvre, peut comprendre après l'étape 3 (s'il n'y a pas d'étape 4), ou après l'étape 4, les étapes complémentaires suivantes qui consistent essentiellement :

- 25 5.1 à reprendre le milieu réactionnel dans un solvant S', identique à ou différent de S et répondant à la même définition que ce dernier, l'heptane étant préféré ;
- 5.2 éventuellement à laver au moins une fois à l'eau la phase organique obtenue à l'étape 5.1 (phase organique qui peut comprendre du/le solvant S qui n'aurait pas été éliminé auparavant) ;
- 30 5.3 éventuellement à sécher la phase organique lavée obtenue à l'étape 5.2 et à retirer le solvant S', de préférence par distillation, pour recueillir le composé hydrazo-silane de formule (I) visé.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention :

→ X correspond à un atome d'oxygène (O) ;

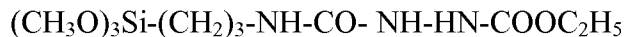
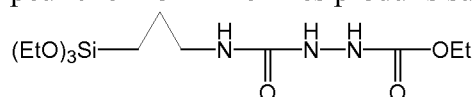
→ Y correspond à un groupe éthyle ;

→ X^1 correspond à -NH- ; et

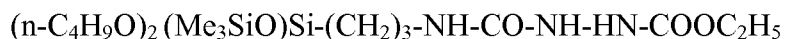
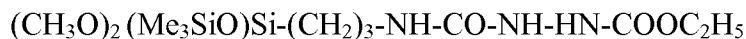
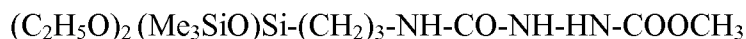
5 → Z correspond à -n-C₃H₆-Si(OCH₂CH₃)₃.

L'invention concerne également, à titre de produits nouveaux, les composés hydrazo-silanes de formule (I) (susceptibles d'être) obtenus par le procédé tel que décrit ci-dessus, et caractérisés en outre en ce qu'ils comprennent (au moins) des traces de
10 l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}$, $pM^{(w+)}$, de préférence un cyanate, et/ou du précurseur W-Z et/ou de l'agent bloquant B° et/ou du composé de formule (III) R^6-CO-X^1-Z (en particulier un isocyanate (bloqué)) et/ou du précurseur hydrazo-carboxylate alcoxylé de formule (II).

Comme exemples de composés intermédiaires hydrazo-silanes de formule (I) visés, on
15 peut citer notamment les produits suivants :



20 $(C_2H_5O)_2(Me_3SiO)Si-(CH_2)_3-NH-CO-NH-HN-COOC_2H_5$



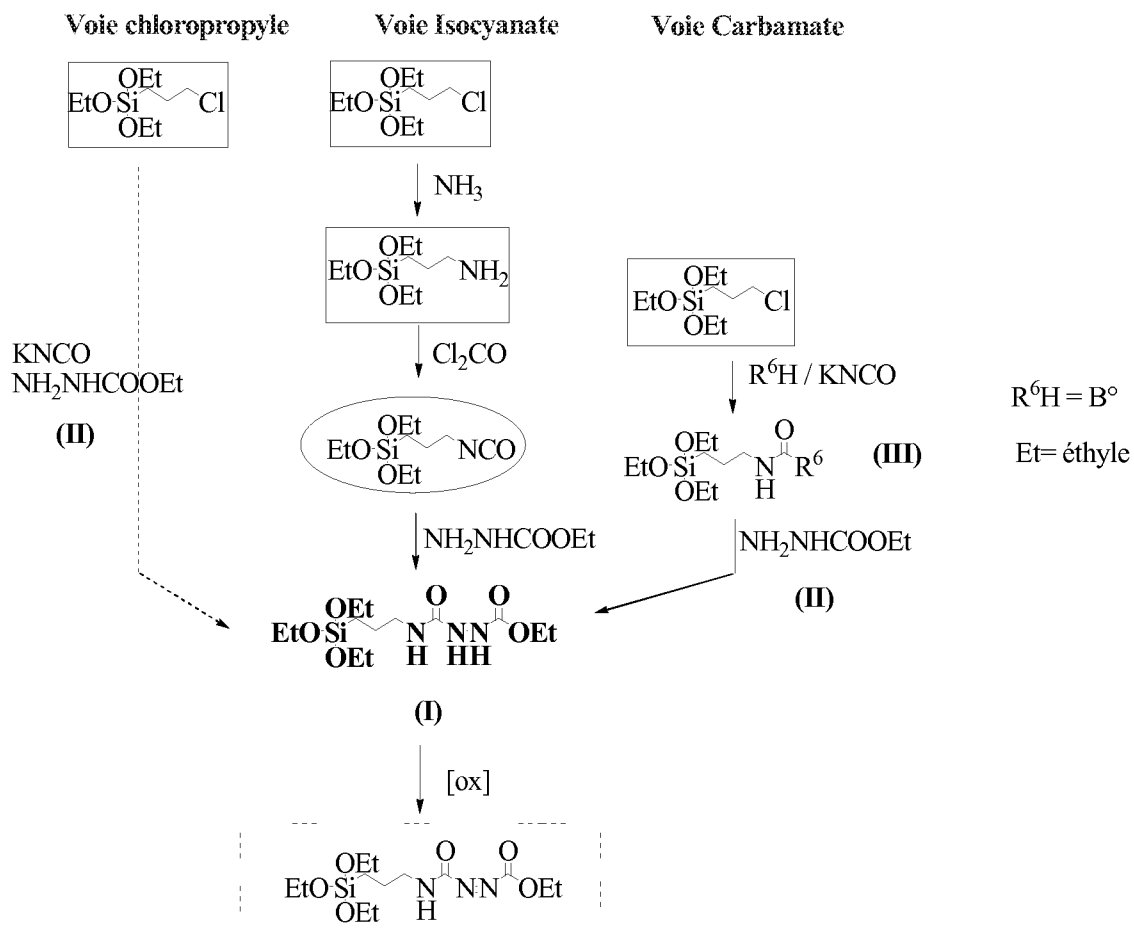
25 $(C_2H_5O)Me_2Si-(CH_2)_3-NH-CO-NH-HN-COOC_2H_5$



Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

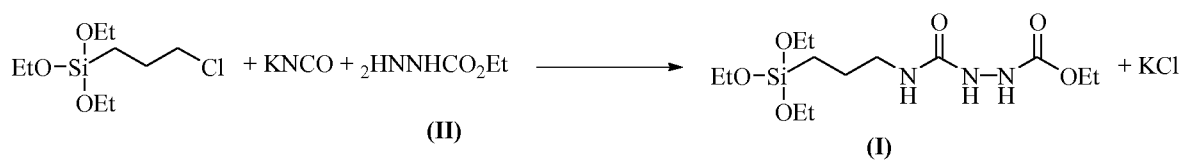
EXEMPLES**-I- Réactions**

5



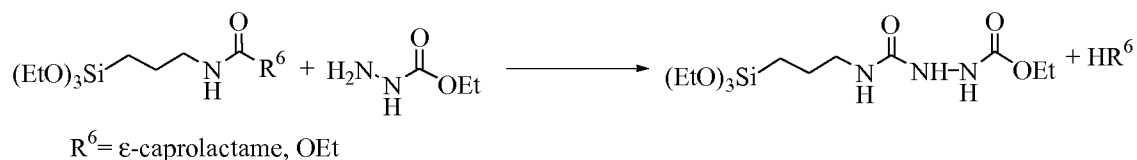
La voie chloropropyle et la voie carbamate correspondent respectivement au premier mode et au deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention.

10 La voie isocyanate correspond à une voie de synthèse selon l'art antérieur, notamment selon la demande de brevet FR-A-2340323.

Voie chloropropyle

15

Voie carbamate



5 -II- Premier mode de réalisation (voie chloropropyle)

-II.1- Mode opératoire

10 Dans un ballon de 50 mL, sous inertage d'azote, 2 g de 3-chloropropyltriéthoxysilane (8,3 mmol), 0,86 g de carbazate d'éthyle (8,3 mmol), 0,27 g de bromure de tétrabutylammonium (0,83 mmol) et 0,7 g de cyanate de potassium (8,3 mmol) sont ajoutés à 25 mL de N-méthylpyrrolidone (NMP) à 25 °C.

La température du milieu réactionnel est portée à 105 °C.

15 Le milieu réactionnel est agité à cette température désirée jusqu'à la consommation totale du 3-chloropropyltriéthoxysilane.

Le milieu réactionnel est noyé dans 25 mL de n-heptane.

La phase organique est lavée par trois fois avec 30 mL d'eau.

La phase organique lavée est séchée sur du sulfate de magnésium.

20 Le solvant est évaporé sous vide et le brut réactionnel est analysé par RMN ¹H.

-II.2- Résultats

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

25 Tableau 1

Essai	Tr (°C)	Solvant	Carbazate (O/N) et CTP introduits	TT (RCl)	TT carbazate	RR (% mol)	Commentaires
1	105	NMP	N /	incomplet	-	0	Trimérisation
2	105	NMP	O / nBu ₄ NBr	100	100	~30	
3	105	NMP	O / nBu ₄ NBr	100	100	~30	Coulée de RCl sur pied des autres réactifs
4	80	NMP	O / NaI	100	100	~30	
5	80	NMP	O / nBu ₄ NBr	100	100	~30	

avec :

NMP : N-méthylpyrrolidone

CTP : catalyseur par transfert de phase

N = Non, O = Oui

TT : taux de transformation (%)

RR : rendement (mesure réalisée par RMN ¹H)

5

-III- Deuxième mode de réalisation (voie carbamate)

-III.1- Mode opératoire

10 L'acylurée (R⁶ = OEt, ou caprolactame) préparée par réaction entre le 3-chloropropyltriéthoxysilane, le cyanate de potassium et l'agent bloquant B° (HR⁶) sert de réactif pour l'accès au composé hydrazo-silane de formule (I) par échange du groupe labile R⁶ par le carbazate d'éthyle.

15 Dans un ballon de 50 mL, sous inertage d'azote, 3,6 g (10 mmol) de silane, en l'occurrence d'acylurée (isocyanate bloqué par le caprolactame), et 1 g de carbazate d'éthyle (10 mmol) sont ajoutés à 25 mL de N-méthylpyrrolidone (NMP), ou de toluène, à 25 °C.

La température du milieu réactionnel est portée à 140 °C, ou à 130 °C.

Le milieu réactionnel est agité à cette température jusqu'à la disparition du silane.

20 Le milieu réactionnel est noyé dans 25 mL de n-heptane.

La phase organique est lavée par trois fois avec 30 mL d'eau.

La phase organique lavée est séchée sur du sulfate de magnésium.

Le solvant est évaporé sous vide et le brut réactionnel est analysé par RMN ¹H.

25 -III.2- Résultats

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

30

Essai	R ⁶	Solvant	Catalyseur	Tr (°C)	Durée (h)	RR (% mol)
1	Caprolactame	NMP	sans	140	7	30
2	Caprolactame	Toluène	sans	130	18,5	40

avec :

NMP : N-méthylpyrrolidone

RR : rendement (mesure réalisée par RMN ¹H)

REVENDICATIONS

1.- Procédé de préparation d'au moins un composé hydrazo-silane de formule (I) :



5 dans laquelle :

→ X est

un groupe amine $-NR^\circ$, avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant
 10 de 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué,
 un atome d'oxygène,
 un atome de soufre,
 une liaison covalente
 15 ou un groupe alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, substitué ou non substitué ;

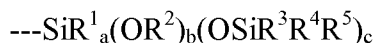
→ X^1 est

un groupe amine $-NR^\circ$, avec R° représentant un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant
 20 de 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué,
 un atome d'oxygène,
 un atome de soufre
 25 ou un groupe alkylène, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, substitué ou non substitué ;

→ Y est un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe aralkyle
 30 (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué ou étant le même que Z et étant éventuellement porteur d'au moins un hétéroatome ; et

→ Z est un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de
 35 carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone ou un groupe aralkyle (aryle en C_6-C_{18} , alkyle en C_1-C_{20}), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué

par au moins un groupe polyorganosiloxane et/ou au moins un groupe silane de formule :



dans laquelle :

- 5 → a, b, c sont des nombres entiers choisis de telle sorte que $a + b + c = 3$;
 → R^1 , R^2 , R^3 , R^4 et R^5 sont indépendamment les uns des autres un groupe alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 18 atomes de carbone, ou un groupe aralkyle (aryle en $\text{C}_6\text{-C}_{18}$, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$), ce groupe alkyle, aryle ou aralkyle étant substitué ou non substitué et étant
 10 éventuellement porteur d'au moins un hétéroatome ;

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

1. à mettre en œuvre, ou à préparer puis à mettre en œuvre, comme réactif un précurseur W-Z , W représentant un groupe partant, de préférence halogène, en particulier le
 15 chlore ;
 2. à mettre en œuvre, ou à préparer puis à mettre en œuvre, comme réactif un agent nucléophile de type $\text{O=C-X}^{1(v-)}$, $\text{pM}^{(w+)}$, v représentant la valence de l'anion et w la valence du cation, $p=1$ si $v=w$ et $pw=v$ si $v \neq w$, X^1 étant tel que défini ci-dessus et M étant choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux (de préférence le
 20 potassium), les ammoniums, les phosphoniums et les imidazoliums, l'agent nucléophile étant de préférence un cyanate de potassium, d'ammonium ou de phosphonium ;
 3. à mettre en œuvre, ou à préparer puis à mettre en œuvre, comme réactif un précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) :



dans laquelle X et Y sont tels que définis ci-dessus.

- 2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'aucun intermédiaire réactionnel issu du précurseur W-Z et porteur de groupements issus de l'agent nucléophile de type
 30 $\text{O=C-X}^{1(v-)}$, $\text{pM}^{(w+)}$ tel que défini dans la revendication 1 n'intervient lors du procédé.

- 3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'aucun intermédiaire réactionnel issu du précurseur W-Z et porteur de groupements amine n'intervient lors du procédé.

35

- 4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, à l'issue de l'étape 3, on récupère le composé hydrazo-silane de formule (I) visé.

5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape 4, dans laquelle on chauffe le milieu réactionnel à une température T_r supérieure ou égale à 80 °C, en particulier supérieure ou égale à 90 °C.

5

6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le précurseur W-Z réagit avec le précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) et avec l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$, de préférence un cyanate, pour produire directement le composé hydrazo-silane de formule (I).

10

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend au moins un catalyseur, de préférence choisi dans le groupe comprenant les halogénures d'ammonium, les halogénures de guanidinium, les halogénures d'imidazolium et les halogénures de phosphonium, le bromure de tétrabutylammonium étant particulièrement préféré.

15

8.- Procédé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que, lors de l'étape 4, on porte le milieu réactionnel à une température T_r supérieure ou égale à 95 °C, de préférence comprise entre 100 et 120 °C, et on agite le milieu réactionnel maintenu à cette température T_r au moins jusqu'à la consommation complète du précurseur W-Z.

20

9.-Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que :

- on incorpore, dans le milieu réactionnel, un agent bloquant B° de formule HR^6 , avec R^6 correspondant à un groupe monovalent choisi de telle sorte que HR^6 appartienne au groupe comprenant les alcools (en particulier le méthanol ou l'éthanol, l'éthanol étant préféré), les amides et imides linéaires ou cycliques, les dicétones, les oximes, les imidazoles, les pyrrazoles, les triazoles et leurs mélanges, et

25

- le précurseur W-Z réagit avec l'agent nucléophile de type $O=C-X^{1(v-)}, pM^{(w+)}$, de préférence un cyanate, et l'agent bloquant B° pour produire un dérivé de W-Z bloqué et de formule (III) : R^6-CO-X^1-Z , celui-ci étant propre à réagir avec le précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II) pour produire le composé hydrazo-silane de formule (I).

30

10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, lors de l'étape 4, on porte le milieu réactionnel à une température T_r supérieure ou égale à 100 °C, de préférence supérieure ou égale à 120 °C, en particulier comprise entre 130 et 160 °C et on agite le

35

milieu réactionnel maintenu à cette température Tr au moins jusqu'à la consommation complète du précurseur W-Z.

11.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le milieu
5 réactionnel, notamment lors de l'étape 3, comprend un solvant S, de préférence un solvant polaire choisi parmi les alcanes et les éthers, et, plus préférentiellement encore, choisi dans le groupe comprenant le tétrahydrofurane (THF), le N,N-diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétonitrile (ACN), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le sulfonane, le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le toluène, l'heptane, le cyclohexane, le
10 dichlorométhane et leurs mélanges, la N-méthylpyrrolidone (NMP) étant particulièrement préférée.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le solvant S est éliminé du milieu réactionnel, notamment obtenu à l'issue de l'étape 3, de préférence par distillation.
15

13.- Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce qu'il comprend à l'issue de l'étape 3 en absence d'étape 4, ou à l'issue de l'étape 4, les étapes complémentaires qui consistent essentiellement :

5.1 à reprendre le milieu réactionnel dans un solvant S', identique à ou différent de S et répondant à la même définition que ce dernier, l'heptane étant préféré ;
20

5.2 éventuellement à laver au moins une fois à l'eau la phase organique obtenue à l'étape 5.1 ;

5.3 éventuellement à sécher la phase organique lavée obtenue à l'étape 5.2 et à retirer le solvant S', de préférence par distillation, pour recueillir le composé hydrazo-silane
25 de formule (I).

14.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que :

→ X correspond à un atome d'oxygène ;

→ Y correspond à un groupe éthyle ;

30 → X¹ correspond à -NH- ; et

→ Z correspond à -n-C₃H₆-Si(OCH₂CH₃)₃.

15.- Composé hydrazo-silane de formule (I) susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé qu'il comprend des traces de l'agent
35 nucléophile de type O=C-X^{1(v-)}, pM^(w+), de préférence un cyanate, et/ou du précurseur W-Z et/ou de l'agent bloquant B° et/ou du composé de formule (III) R⁶-CO-X¹-Z et/ou du précurseur hydrazocarboxylate alcoxylé de formule (II).