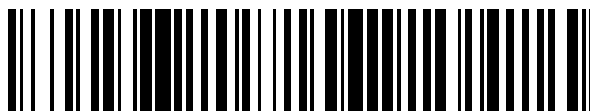


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 498**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11708247 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2552925**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio**

30 Prioridad:

29.03.2010 DE 102010003387

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

10.10.2014

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KORTH, KARSTEN;
KECK, JULIA;
WITZSCHE, SUSANN;
KLOCKMANN, OLIVER;
MONKIEWICZ, JAROSLAW y
SPRINGER, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 505 498 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio.

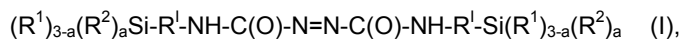
A partir del documento DE 2704506 son conocidos compuestos de la fórmula general $Y-X-CO-N=N-CO-X^1-Z$ y su uso en mezclas de cauchos con contenido en cargas.

10 Además, a partir del documento US 20090234066 A1 son conocidos compuestos del tipo $A-CO-N=N-CO-Z-G$ que, junto con silanos con contenido en azufre, se emplean en mezclas de cauchos con contenido en caucho de isopreno.

15 A partir del documento US 20090186961 A1 son conocidos compuestos del tipo $A-CO-N=N-CO-Z-G$ que, junto con agentes de revestimiento, se emplean en mezclas de cauchos con contenido en caucho de isopreno.

Misión de la presente invención es habilitar un procedimiento que, con respecto a los procedimientos del estado conocido de la técnica, requiera de menos etapas de síntesis, renuncie a la oxidación de derivados de hidrazina y posibilite elevados rendimientos.

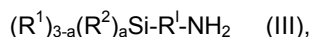
20 Objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I



25 mediante reacción de compuestos azobiscarboxi de la fórmula general II



30 con aminosilanos de la fórmula general III



en donde a, independientemente uno de otro, es 1, 2 ó 3,

35 R^1 , independientemente uno de otro, son grupos alquilo C1-C18, preferiblemente C1-C10, de manera particularmente preferida C1-C6, de manera muy particularmente preferida C1 sustituidos o no sustituidos, grupos cicloalquilo C5-C18, preferiblemente C6, o grupos arilo C6-C18, preferiblemente fenilo,

R^2 , independientemente uno de otro, son un -OH, un grupo alcoxi C1-C18 sustituido o no sustituido, preferiblemente CH_3-O- , C_2H_5-O- , C_3H_7-O- , $C_{12}H_{25}-O-$, $C_{14}H_{29}-O-$, $C_{16}H_{33}-O-$, $C_{18}H_{37}-O-$, de manera particularmente preferida C_2H_5-O- , o un grupo cicloalcoxi C5-C18,

40 R^1 es un grupo hidrocarbonado C1-C30, preferiblemente C1-C20, de manera particularmente preferida C1-C10, de manera muy particularmente preferida C1-C7, de doble enlace, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático / aromático mixto que está eventualmente sustituido con F, Cl, Br, I, -CN o HS-,

45 X^1 , independientemente uno de otro, son O, NH o $N-A^1$, con A^1 igual a un grupo alquilo C1-C12, preferiblemente C1-C4, de manera particularmente preferida C1, o un grupo arilo, preferiblemente fenilo o fenilo sustituido, y

R^3 y R^4 , independientemente uno de otro, son un H, un grupo alquilo C1-C18, preferiblemente metilo, etilo o isopropilo, un grupo bencilo ($-CH_2-C_6H_5$) o un grupo alquilpoliéter $(CH_2-CH_2-O)_n-R^5$ o $(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^5$, preferiblemente metil- $(O-CH_2-CH_2)_n-$, etil- $(O-CH_2-CH_2)_n-$, propil- $(O-CH_2-CH_2)_n-$, butil- $(O-CH_2-CH_2)_n-$ o hexil- $(O-CH_2-CH_2)_n-$, con n por término medio igual 1 a 18, preferiblemente 1 a 10, de manera particularmente preferida 1 a 8,

50 de manera muy particularmente preferida 1 a 5, y R^5 , independientemente uno de otro, es una cadena hidrocarbonada C1-C32, preferiblemente C2-C25, de manera particularmente preferida C3-C18 de un solo enlace, ramificada o no ramificada, saturada o insaturada.

55 Azobiscarbamidas con contenido en silicio pueden ser mezclas de azobiscarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I.

El producto del procedimiento puede contener oligómeros que se forman por hidrólisis y condensación de las funciones alcoxisilano de las azobiscarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I.

El compuesto azobiscarboxi empleado como precursor puede ser una mezcla de compuestos azobiscarboxi de la fórmula general II.

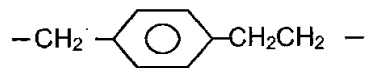
5 El aminosilano empleado como precursor puede ser una mezcla de aminosilanos de la fórmula general III.

Los aminosilanos empleados pueden contener oligómeros que se forman por hidrólisis y condensación de las funciones alcoxisilano de los aminosilanos de la fórmula general III.

10 R^1 puede ser preferiblemente $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(C_2H_5)-$, $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

15 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$,
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$,

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ o bien $-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-$.



20 R^5 puede ser, preferiblemente, H, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, butilo o fenilo.

Compuestos de la fórmula general I pueden ser, preferiblemente:

(EtO)₃Si-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 25 (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₁₁-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH₂)₁₁-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-(CH₂)₁₂-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH₂)₁₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂CH(CH₃)CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂CH(CH₃)CH₂-Si(OEt)₃,
 30 (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-C₆H₄-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃,
 (EtO)₃Si-CH₂-CH₂-C₆H₄-NH-CO-N=N-CO-NH-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃,

(MeO)₃Si-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 35 (MeO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₁₁-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH₂)₁₁-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-(CH₂)₁₂-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH₂)₁₂-Si(OMe)₃,
 (MeO)₃Si-CH₂CH(CH₃)CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂CH(CH₃)CH₂-Si(OMe)₃,
 40 (MeO)₃Si-CH₂-CH₂-C₆H₄-CH₂-NH-CO-N=N-CO-NH-CH₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃ o
 (MeO)₃Si-CH₂-CH₂-C₆H₄-NH-CO-N=N-CO-NH-C₆H₄-CH₂-CH₂-Si(OMe)₃, con Me = metilo y Et = etilo.

Compuestos de la fórmula general II pueden ser, preferiblemente:

H₂N-C(O)-N=N-C(O)-NH₂,
 45 R³-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-R⁴, de manera particularmente preferida
 Me-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-Me,
 Et-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-Et,
 n-Pr-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-n-Pr,
 iso-Pr-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-iso-Pr,
 50 n-Bu-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-n-Bu,
 sec.-Bu-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-sec.-Bu,
 terc.-Bu-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-terc.-Bu,
 bencil-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-bencilo o
 fenil-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-fenilo,
 55

R³-O-C(O)-N=N-C(O)-O-R⁴, de manera particularmente preferida
 Et-O-C(O)-N=N-C(O)-O-Et,

- n-Pr-O-C(O)-N=N-C(O)-O-n-Pr,
 iso-Pr-O-C(O)-N=N-C(O)-O-iso-Pr,
 n-Bu-O-C(O)-N=N-C(O)-O-n-Bu,
 terc.-Bu-O-C(O)-N=N-C(O)-O-terc.-Bu,
 5 sec.-Bu-OC(O)-N=N-C(O)-O-sec.-Bu,
 ciclohexil-O-C(O)-N=N-C(O)-O-ciclohexilo o
 bencil-O-C(O)-N=N-C(O)-O-bencilo,
- o $R^5-(O-CH_2-CH_2)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH_2-CH_2-O)_n-R^5$, con $n = 1-10$, de manera particularmente preferida
- 10 Me-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-Me,
 Et-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-Et,
 n-Pr-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-n-Pr,
 iso-Pr-(O-CH₂-CH₂)_n-OC(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-iso-Pr,
 n-Bu-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-n-Bu,
 15 terc.-Bu-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-terc.-Bu,
 sec.-Bu-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-sec.-Bu,
 ciclohexil-(O-CH₂-CH₂)_n-O-C(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-ciclohexilo o
 bencil-(O-CH₂-CH₂)_n-OC(O)-N=N-C(O)-O-(CH₂-CH₂-O)_n-bencilo, con Me = metilo, Et = etilo, n-Pr = n-propilo, i-Pr =
 iso-propilo, n-Bu = n-butilo, sec.-Bu = sec.-butilo y terc.-Bu = terc.-butilo.
- 20 Compuestos de la fórmula general III pueden ser, preferiblemente:
- 3-aminopropil(trimetoxisilano),
 3-aminopropil(trietoxisilano),
 3-aminopropil(dietoximetoxisilano),
 25 3-aminopropil(tripropoxisilano),
 3-aminopropil(dipropoximetoxisilano),
 3-aminopropil(tridodecanoxisilano),
 3-aminopropil(tritetradecanoxisilano),
 3-aminopropil(trihexadecanoxisilano),
 30 3-aminopropil(trioctadecanoxisilano),
 3-aminopropil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano,
 3-aminopropil(dodecanoxi)tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano,
- 3-aminopropil(dimetoximetilsilano),
 35 3-aminopropil(metoxidimetilsilano),
 3-aminopropil(hidroxidimetilsilano),
 3-aminopropil(dietoximetilsilano),
 3-aminopropil(etoxidimetilsilano),
 3-aminopropil(dipropoximetilsilano),
 40 3-aminopropil(propoxidimetilsilano),
 3-aminopropil(diisopropoximetilsilano),
 3-aminopropil(isopropoxidimetilsilano),
 3-aminopropil(dibutoximetilsilano),
 3-aminopropil(butoxidimetilsilano),
 45 3-aminopropil(diisobutoximetilsilano),
 3-aminopropil(isobutoxidimetilsilano),
 3-aminopropil(didodecanoximetilsilano),
 3-aminopropil(dodecanoxidimetilsilano),
 3-aminopropil(ditetradecanoximetilsilano),
 50 3-aminopropil(tetradecanoxidimetilsilano),
- 2-aminoetil(trimetoxisilano);
 2-aminoetil(trietoxisilano),
 2-aminoetil(dietoximetoxisilano),
 55 2-aminoetil(tripropoxisilano),
 2-aminoetil(dipropoximetoxisilano),
 2-aminoetil(tridodecanoxisilano),
 2-aminoetil(tritetradecanoxisilano),

- 2-aminoetil(trihexadecanoxisilano),
 2-aminoetil(trioctadecanoxisilano),
 2-aminoetil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano,
 2-aminoetil(dodecanoxi)tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano,
 5 2-aminoetil(dimetoximetilsilano);
 2-aminoetil(metoxidimetilsilano),
 2-aminoetil(dietoximetilsilano),
 2-aminoetil(etoxidimetilsilano),
- 10 1-aminometil(trimetoxisilano),
 1-aminometil(trietoxisilano),
 1-aminometil(dietoximetoxisilano),
 1-aminometil(dipropoximetoxisilano),
 1-aminometil(tripropoxisilano),
- 15 1-aminometil(trimetoxisilano),
 1-aminometil(dimetoximetilsilano),
 1-aminometil(metoxidimetilsilano),
 1-aminometil(dietoximetilsilano),
 1-aminometil(etoxidimetilsilano),
- 20 3-aminobutil(trimetoxisilano),
 3-aminobutil(trietoxisilano),
 3-aminobutil(dietoximetoxisilano),
 3-aminobutil(tripropoxisilano),
 3-aminobutil(dipropoximetoxisilano),
- 25 3-aminobutil(dimetoximetilsilano),
 3-aminobutil(dietoximetilsilano),
 3-aminobutil(dimetilmetoxisilano),
 3-aminobutil(dimetiletoxisilano),
 3-aminobutil(tridodecanoxisilano),
- 30 3-aminobutil(tritetradecanoxisilano),
 3-aminobutil(trihexadecanoxisilano),
 3-aminobutil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano,
 3-aminobutil(dodecanoxi)tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano,
- 35 3-amino-2-metil-propil(trimetoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(trietoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(dietoximetoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(tripropoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(dipropoximetoxisilano),
- 40 3-amino-2-metil-propil(tridodecanoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(tritetradecanoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(trihexadecanoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(trioctadecanoxisilano),
 3-amino-2-metil-propil(didodecanoxi)tetradecanoxi-silano,
- 45 3-amino-2-metil-propil(dodecanoxi)tetradecanoxi-(hexadecanoxi)silano,
 3-amino-2-metil-propil(dimetoximetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(metoxidimetilsilano),
 3-mercapto-2-metil-propil(dietoximetilsilano),
 3-mercapto-2-metil-propil(etoxidimetilsilano),
- 50 3-mercapto-2-metil-propil(dipropoximetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(propoxidimetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(diisopropoximetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(isopropoxidimetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(dibutoximetilsilano),
- 55 3-amino-2-metil-propil(butoxidimetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(diisobutoximetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(isobutoxidimetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(didodecanoximetilsilano),

3-amino-2-metil-propil(dodecanoxidimetilsilano),
 3-amino-2-metil-propil(ditradecanoximetilsilano)
 o 3-amino-2-metil-propil(tetradecanoxidimetilsilano).

5 El producto obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener azobiscarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I en una pureza mayor que 30% en moles, preferiblemente mayor que 50% en moles, de manera particularmente preferida, mayor que 75% en moles, de manera muy particularmente preferida mayor que 85% en moles.

10 Los porcentajes en contenido relativos de los compuestos de la fórmula general I en el producto obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se determinan mediante integración de las integrales de ^{13}C -RMN del producto diana de la fórmula general I frente a la totalidad de las integrales de ^{13}C -RMN.

La reacción puede llevarse a cabo en disolventes o exenta de disolventes.

15 En relación con los compuestos empleados de la fórmula general II, la cantidad de disolvente puede oscilar entre 1% en peso y 5000% en peso, preferiblemente entre 1% en peso y 1000% en peso, de manera particularmente preferida entre 50% en peso y 1000% en peso, de manera particularmente preferida entre 50% en peso y 500% en peso.

20 En relación con los compuestos empleados de la fórmula general II, la cantidad de disolvente puede ascender a más de 1% en peso, preferiblemente a más de 10% en peso, de manera particularmente preferida a más de 50% en peso y de manera muy particularmente preferida a más de 100% en peso.

25 El disolvente puede tener un punto de ebullición de -100°C a 250°C , preferiblemente 0 - 150°C , de manera particularmente preferida 20 - 100°C .

Como disolvente puede emplearse un compuesto alcohólico o no alcohólico.

30 Como disolvente pueden emplearse mezclas de compuestos alcohólicos y no alcohólicos.

Disolventes no alcohólicos pueden ser disolventes con contenido en halógenos o exentos de halógenos.

35 Disolventes con contenido en halógenos pueden ser, preferiblemente, CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , $\text{CCl}_3\text{-CCl}_3$, $\text{CHCl}_2\text{-CCl}_3$, $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ o $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$.

40 En calidad de disolventes no alcohólicos exentos de halógenos pueden emplearse alcanos, alquilcarbonatos, compuestos aromáticos, compuestos aromáticos sustituidos, preferiblemente compuestos aromáticos alquilo-sustituidos, de manera particularmente preferida tolueno, p-xileno, m-xileno u o-xileno, éteres, mercaptanos, sulfuros de dialquilo, trialquilaminas, alquilfosfanos o arilfosfanos.

Preferiblemente, como alcanos pueden emplearse alcanos puros o mezclas de alcanos tales como, por ejemplo, pentano, hexano, ciclohexano, heptano u octano.

45 En calidad de carbonatos de alquilo pueden utilizarse carbonatos de cadena abierta o en forma de anillo.

Preferiblemente, en calidad de carbonatos de alquilo de cadena abierta pueden emplearse carbonatos de alquilo, carbonato de dimetilo, carbonato de di-isopropilo o carbonato de dietilo.

50 Preferiblemente, en calidad de carbonatos de alquilo en forma de anillo pueden emplearse carbonato de etileno, carbonato de 1-metil-etileno, carbonato de propileno o carbonato de glicerol.

En calidad de disolventes alcohólicos pueden emplearse alcoholes de cadena lineal, ramificada o también en forma de anillo.

55 En calidad de alcoholes pueden emplearse también mezclas de alcoholes.

De manera particularmente preferida, pueden emplearse alcoholes que corresponden a los respectivos

sustituyentes alcoxi en el silicio en los compuestos de las fórmulas I y III, así como isopropanol y terc.-butanol.

De manera muy particularmente preferida, como disolvente alcohólico puede emplearse metanol, etanol e isopropanol.

5 La reacción puede llevarse a cabo preferiblemente bajo la exclusión de aire y/o de agua.

La reacción puede llevarse a cabo bajo una atmósfera de gas protector, por ejemplo bajo argón o nitrógeno, preferiblemente bajo nitrógeno.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a presión normal, a presión elevada o a presión reducida.
Se prefieren la presión normal y la presión reducida.

15 Presión elevada puede ser una presión de 1,1 bar a 100 bar, preferiblemente de 1,5 bar a 50 bar, de manera particularmente preferida de 2 bar a 20 bar y de manera muy particularmente preferida de 2 bar a 10 bar.

20 Presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferiblemente de 1 mbar a 500 mbar, de manera particularmente preferida de 1 mbar a 250 mbar, de manera muy particularmente preferida de 5 mbar a 100 mbar.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo entre -50°C y +200°C, preferiblemente entre -25°C y 150°C, de manera particularmente preferida entre -10°C y 100°C, de manera muy particularmente preferida entre -10°C y 50°C.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, compuestos de la fórmula general II pueden dosificarse a compuestos de la fórmula general III.

30 En el procedimiento de acuerdo con la invención, compuestos de la fórmula general III pueden dosificarse a compuestos de la fórmula general II.

35 En el procedimiento de acuerdo con la invención, los compuestos azobiscarboxi de la fórmula general II pueden dosificarse a aminosilanos de la fórmula general III, en una relación molecular de 1:1,80 a 1:2,25, preferiblemente de 1:1,90 a 1:2,15, de manera particularmente preferida en la relación 1:1,95 a 1:2,05.

En el caso de la reacción de compuestos azobiscarboxi de la fórmula general II con aminosilanos de la fórmula general III pueden añadirse estabilizadores antes, durante o después de la reacción.

40 Los estabilizadores pueden ser monómeros, oligómeros o polímeros. Preferiblemente, son oligómeros y polímeros. Los estabilizadores pueden inhibir o bien retardar la descomposición térmicamente condicionada de compuestos azo.

Los estabilizadores pueden ser captadores de radicales.

Los estabilizadores pueden inhibir o bien retardar la descomposición inducida por la luz de compuestos azo.

Los estabilizadores pueden ser estabilizadores de UV.

45 Los estabilizadores pueden inhibir o bien retardar reacciones de oxidación.

Los estabilizadores pueden ser compuestos aniónicos o catiónicos.

Los estabilizadores pueden contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse 0,001 a 100% en peso, preferiblemente 0,01 a 50% en peso, de manera particularmente preferida 0,01 a 10% en peso, de manera muy particularmente preferida 0,1 a 5% en peso de estabilizadores, referido a la masa del material empleado de la fórmula general II.

55 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse más de 0,001% en peso, preferiblemente más de 0,01% en peso, de manera particularmente preferida más de 0,1% en peso, de manera muy particularmente preferida más de 1% en peso de estabilizadores, referido a la masa del material empleado de la fórmula general II.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse menos de 100% en peso, preferiblemente menos de 25% en peso, de manera particularmente preferida menos de 10% en peso, de manera muy

particularmente preferida más de 1% en peso de estabilizadores, referido a la masa del material empleado de la fórmula general II.

5 El producto, preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual de compuestos de la fórmula general II menor que 25% en moles, preferiblemente menor que 10% en moles, de manera particularmente preferida menor que 5% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en moles.

10 Los % en moles relativos de los compuestos de la fórmula general II en el producto, preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención, se determinan mediante integración de los átomos de C del carbonilo en la ¹³C-RMN frente al % en moles de los compuestos de la fórmula general I.

15 El producto, preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención, puede tener un contenido residual de compuestos de la fórmula general III menor que 25% en moles, preferiblemente menor que 10% en moles, de manera particularmente preferida menor que 5% en moles, de manera muy particularmente preferida menor que 3% en moles.

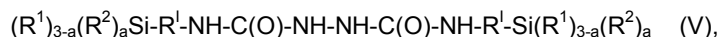
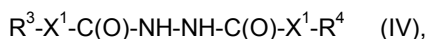
20 % en moles relativos de compuestos de la fórmula III = (integral de todos los átomos de C de R¹ de la fórmula III vecinos a N) / ((integral de todos los átomos de C de R¹ de la fórmula III vecinos a N) + (integral de todos los átomos de C de R¹ de la fórmula I vecinos a N)).

Para la sustancia de la fórmula III NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OEt)₃ se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C siguientes NH₂-CH₂- para la determinación de los contenidos relativos.

25 Para la sustancia de la fórmula I [(EtO)₃Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH-C(=O)-N=]₂ se utiliza, por ejemplo, la integral de los átomos de C siguientes -CH₂-NH-C(=O)-N= para la determinación de los contenidos relativos.

El producto, preparado con el procedimiento de acuerdo con la invención, puede contener compuestos de la fórmula general IV, V y/o V

30



35



Las azodicarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I pueden utilizarse como inductores de la adherencia entre materiales inorgánicos, por ejemplo esferas de vidrio, esquirlas de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio o materiales de carga oxidicos, preferiblemente ácidos silícicos tales como ácidos silícicos precipitados y ácidos silícicos a la llama, y polímeros orgánicos, por ejemplo duroplastos, termoplastos o elastómeros, o bien como agentes humectantes y agentes modificadores de la superficie para superficies oxidicas.

40 Las azodicarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I pueden utilizarse como reactivos de acoplamiento en mezclas de cauchos cargadas, por ejemplo superficies de rodamiento de neumáticos, artículos de caucho vulcanizado técnicos o suelas para calzado.

45 La ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que es posible la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I en una etapa de síntesis a partir de componentes de síntesis establecidos industrialmente.

50 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que se puede renunciar a la oxidación de derivados de hidrazina y se pueden alcanzar elevados rendimientos así como elevadas purezas.

55 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que se puede renunciar a una purificación compleja de los productos obtenidos.

Ejemplos:

Se utilizaron las siguientes materias primas para los Ejemplos:

- Di-isopropil-azodicarboxilato (razón social Jayhawk Chemicals) con una pureza > 94% (CG/detector conductor del calor).
- 3-aminopropil(trietoxisilanos) de la razón social Evonik Degussa GmbH con una pureza > 98% (CG/detector conductor del calor).
- Pentano, CH₂Cl₂ e isopropanol de las razones sociales Aldrich, Acros y Merck- Schuchardt.

Ejemplo 1: Preparación de [(EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=]₂ en pentano

En un matraz se disponen, bajo gas protector, 164,2 g (742 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 1000 g de pentano a 0°C, y se agita. En el espacio de 30 min se añaden gota a gota a la disolución, a -5°C hasta 5°C, 75 g de diisopropil(azodicarboxilato) (DIAD, 371 mmol). A continuación, se agita durante otros 30 min entre -5°C y 5°C. A continuación, se retira el baño de refrigeración, y la disolución se agita durante 180 min mientras que la mezcla se calienta hasta la temperatura ambiente. Todos los componentes volátiles (pentano, isopropanol) se separan a continuación en el evaporador rotatorio a una presión de hasta 6 mbar.

El aceite rojo obtenido (194 g, rendimiento de > 99%) contiene, de acuerdo con los exámenes por RMN, el producto diana en una pureza de > 85% en moles.

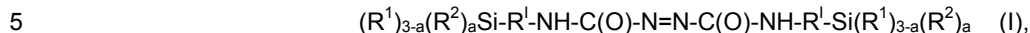
Ejemplo 2: Preparación de [(EtO)₃Si-(CH₂)₃-NH-C(=O)-N=]₂ en CH₂Cl₂

En un matraz se disponen, bajo gas protector, 164 g (742 mmol) de 3-aminopropil(trietoxisilano) en 1000 g de CH₂Cl₂ a 0°C, y se agita. En el espacio de 30 min se añaden gota a gota a la disolución, a -5°C hasta 5°C, 75 g de diisopropil(azodicarboxilato) (DIAD, 371 mmol). A continuación, se agita durante otros 30 min entre -5°C y 5°C. A continuación, se retira el baño de refrigeración, y la disolución se agita durante 170 min mientras que la mezcla se calienta hasta la temperatura ambiente. Todos los componentes volátiles (CH₂Cl₂, isopropanol) se separan a continuación en el evaporador rotatorio a una presión de hasta 6 mbar.

El aceite rojo obtenido (193,8 g, rendimiento de > 99%) contiene, de acuerdo con los exámenes por RMN, el producto diana en una pureza de > 85% en moles.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio de la fórmula general I



mediante reacción de compuestos azobiscarboxi de la fórmula general II



con aminosilanos de la fórmula general III



en donde a, independientemente uno de otro, es 1, 2 ó 3,

R^1 , independientemente uno de otro, son grupos alquilo C1-C18 sustituidos o no sustituidos, grupos cicloalquilo C5-C18 o grupos arilo C6-C18,

R^2 , independientemente uno de otro, son un -OH, un grupo alcoxi C1-C18 sustituido o no sustituido, o un grupo cicloalcoxi C5-C18,

R^1 es un grupo hidrocarbonado C_1-C_{30} , de doble enlace, ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático / aromático mixto que está eventualmente sustituido con F, Cl, Br, I, -CN o HS-

X^1 , independientemente uno de otro, son O, NH o $N-A^1$, con A^1 igual a un grupo alquilo C1-C12, o un grupo arilo, y R^3 y R^4 , independientemente uno de otro, son un H, un grupo alquilo C1-C18, un grupo bencilo ($-CH_2-C_6H_5$) o un grupo alquilpoliéter $(CH_2-CH_2-O)_n-R^5$ o $(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^5$, con n por término medio igual 1 a 18, y

R^5 , independientemente uno de otro, es una cadena hidrocarbonada C1-C32 de un solo enlace, ramificada o no ramificada, saturada o insaturada.

2. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto azobiscarboxi de la fórmula general II es $H_2N-C(O)-N=N-C(O)-NH_2$, $R^3-O-C(O)-N=N-C(O)-O-R^4$ o $R^3-HN-C(O)-N=N-C(O)-NH-R^4$.

3. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el aminosilano de la fórmula general III es

3-aminopropil(trimetoxisilano),

3-aminopropil(trietoxisilano),

3-aminopropil(dimetoximetilsilano),

3-aminopropil(metoxidimetilsilano),

3-aminopropil(dietoximetilsilano),

3-aminopropil(etoxidimetilsilano) o

3-aminopropil(tripropoxisilano).

4. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un disolvente.

5. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo exenta de disolvente.

6. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo bajo la exclusión de aire y/o de agua.

7. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1, caracterizado por que antes, durante o después de la reacción se añaden estabilizadores.

8. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 2, caracterizado por que como compuesto de la fórmula general II se emplea $C_3H_7-O-C(O)-N=N-C(O)-O-C_3H_7$ o $C_6H_4-CH_2-O-C(O)-N=N-C(O)-O-CH_2-C_6H_4$.

9. Procedimiento para la preparación de azodicarbamidas con contenido en silicio según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre -50°C y $+200^{\circ}\text{C}$.