



419971

F.C. 17-3-76

C08F

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIACRILAMIDAS CONTENIENDO GRUPOS SILILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

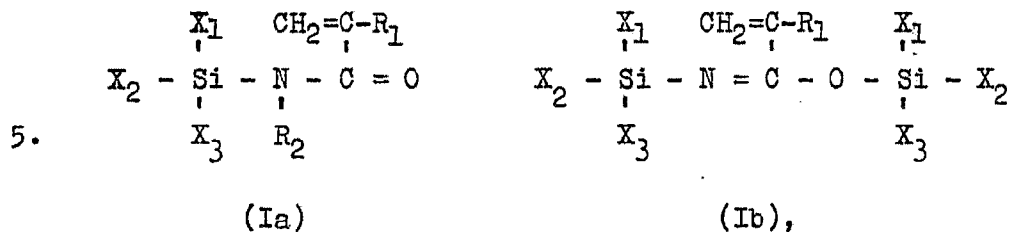
MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a nuevas poliacrilamidas conteniendo grupos silílicos, eventualmente reticuladas y su utilización para transferir grupos silílicos a compuestos, que muestran por lo menos un átomo de hidrógeno móvil.

10. Se ha encontrado, que se puede preparar nuevas poliacrilamidas conteniendo grupos silílicos, eventualmente reticuladas, en forma sencilla y económica al polimerizar en forma conocida, eventualmente en presencia de agentes reticulantes y/o soportes, emidas de ácido acrílico conteniendo gru-



pos silícicos de la fórmula Ia o bien Ib

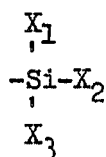


en las que

10.  $\text{X}_1, \text{X}_2$  y  $\text{X}_3$  significan, independientemente entre sí, un radical de alquilo, alcoxilo, cicloalquilo, arilo, ariloxilo o aralquilo eventualmente substituido o hidrógeno,

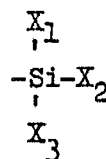
15.  $\text{R}_1$  significa hidrógeno o un radical de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y

20.  $\text{R}_2$  significa hidrógeno, un radical de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical de la fórmula



donde  $\text{X}_1, \text{X}_2$  y  $\text{X}_3$  tienen la significación indicada.

25. Si  $\text{R}_2$  en la fórmula Ia significa el radical de sililo





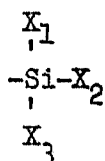
la fórmula Ib muestra la estructura tautómera que se encuentra en equilibrio a Ia.

5. Si  $R_1$  y/o  $R_2$  representa radicales de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, se trata en ello por ejemplo de los radicales de n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o tercibutilo, sin embargo en especial de metilo o etilo.

En calidad de amidas de ácido acrílico conteniendo grupos de sililo de la fórmula Ia o bien Ib apropiadas se citan:

10. Amidas de los ácidos trimetilsililacrílico, trietilsililacrílico, trifenilsililacrílico, trimetoxisililacrílico, metildietilsililacrílico y tribencilsililacrílico, amida de ácido bis-trimetilsilil-acrílico, amida de ácido bis-trimetoxisilil-acrílico, amida de ácido bis-di-n-propoxisilil-acrílico, amida de ácido bis-trimetilsilil-metacrílico, amida de ácido bis-trietilsilil-metacrílico, amida de ácido trimetilsililmetacrílico, amida de ácido trimetilsililetilacrílico, amida de ácido trimetilsililisopropilacrílico, y amida de ácido trimetilsilil-tercibutilacrílico, amida de ácido trietilsilil-N-metilacrílico, amida de ácido trifenilsilil-N-etilacrílico, amida de ácido trimetilsilil-N-metilmetacrílico, amida de ácido trimetilsilil-N-etil-metacrílico y amida de ácido trimetoxisilil-N-n-propilacrílico.

25. Son ventajosas las amidas de ácido acrílico conteniendo grupos de ácido silílico de la fórmula Ia o bien Ib, en donde  $R_1$  representa hidrógeno, el grupo de metilo o de etilo y  $R_2$  representa hidrógeno, el grupo de metilo o de etilo o un radical de la fórmula



5.

y  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan, independientemente entre sí y cada uno, un radical de alquilo insustituído con 1 a 4 átomos de carbono, en especial 1 ó 2 átomos de carbono o el radical de fenilo.

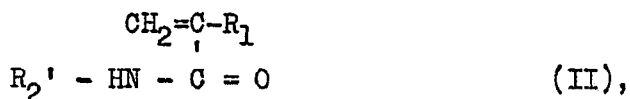
10.

Son totalmente ventajosas las amidas de ácido acrílico conteniendo grupos silílicos de la fórmula Ia o bien Ib, en donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representan, cada uno, el grupo de metilo,  $R_1$  representa hidrógeno o el grupo de metilo y  $R_2$  representa hidrógeno o el radical  $-Si(CH_3)_3$ .

15.

Las amidas de ácido acrílico conteniendo grupos silílicos de la fórmula Ia o bien Ib son conocidos o bien pueden prepararse según métodos conocidos, al hacer reaccionar amida de ácido acrílico de la fórmula II

20.



en la que

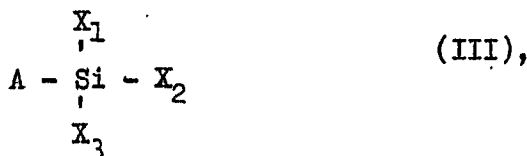
$R_1$  tiene la significación indicada bajo la fórmula Ia o bien Ib y

$R_2'$  significa hidrógeno o un radical de alquilo

25.

con 1 a 4 átomos de carbono,

con agentes de sililación de la fórmula III

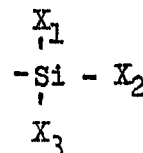


5. en la que

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada bajo la fórmula Ia o bien Ib y

A representa un radical que contiene eventualmente otros grupos

10.



En calidad de amidas de ácido acrílico de la fórmula II apropiadas se citan: amida de ácido acrílico, amida de ácido metacrílico, amida de ácido etilacrílico, amida de ácido isopropilacrílico, amida de ácido tercibutilacrílico, amida de ácido N-metilacrílico, amida de ácido N-etilacrílico, amida de ácido N-metil-motacrílico, amida de ácido N-etil-metacrílico, y amida de ácido N-n-propilacrílico.

15.

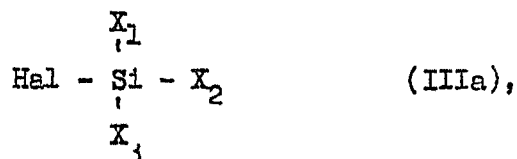
20.

Se utiliza ventajosamente amidas de ácido acrílico de la fórmula II, en donde  $R_1$  y  $R_2'$  significan, independientemente entre sí y cada uno, hidrógeno, el grupo de metilo o de etilo, pero en especial aquellas en las que  $R_1$  representa hidrógeno o el grupo de metilo y  $R_2'$  representa hidrógeno.

25.

En calidad de agentes de sililación de la fórmula III pueden utilizarse cualquier compuesto apropiado para la sililación de los grupos de amida. Son ventajosos los halogenosilanos de la fórmula IIIa

419971



5.

en la que

Hal significa cloro o bromo y  
X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> tienen la significación indicada bajo la  
fórmula Ia o bien Ib,

10.

pero en especial halogenosilanos de la fórmula IIIa, donde  
X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> significan, independientemente entre sí y cada  
uno, un radical de alquilo insustituído, con 1 a 4 átomos  
de carbono, sobre todo 1 o 2 átomos de carbono, o el radical  
de fenilo y Hal tiene la significación indicada.

15.

En calidad de ejemplos de halogenosilanos de la  
fórmula IIIa se citan: trimetoxiclorosilano, trimetilcloro-  
silano, trifenilbromosilano, metildietilbromosilano, trife-  
nilclorosilano, tritolilbromosilano, trietilclorosilano,  
tribencilclorosilano, trioctilclorosilano, trifenoxiclorsil-  
lano, di-n-propoxiclorosilano, tridodecibromosilano y di-  
metilnaftilclorosilano.

20.

En especial totalmente ventajoso es el trimetilclo-  
rosilano.

25.

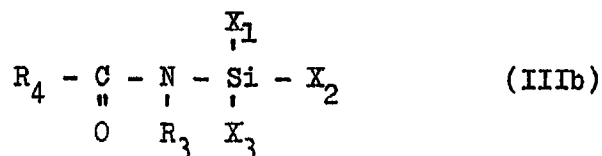
Como otros ejemplos de agentes de sililación de  
la fórmula III, que pueden utilizarse para la sililación de  
las amidas de ácido acrílico de la fórmula II se citan:

Amidas de las fórmulas IIIb o IIIc

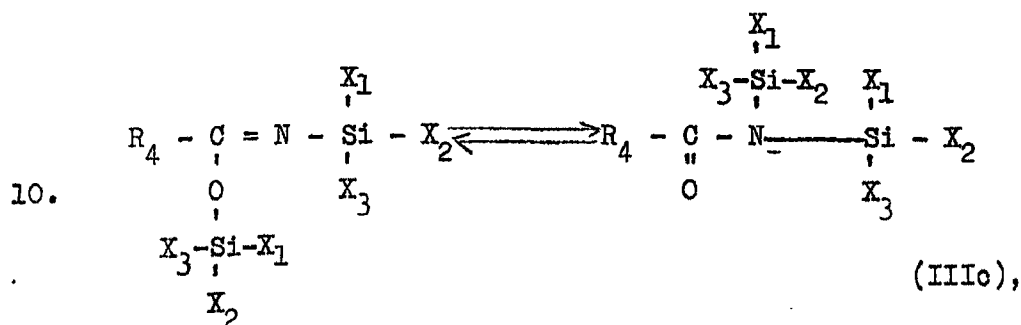
419971



5.



o



en las que

15.

$R_3$  representa hidrógeno, un radical de alquilo eventualmente sustituido con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, un radical de cicloalquilo, arilo o aralquilo eventualmente sustituido y

20.

$R_4$  representa lo mismo que  $R_3$  o el radical de trifluorometilo y

$X_1, X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada bajo la fórmula Ia o bien Ib.

En calidad de ejemplos de compuestos apropiados de las fórmulas IIIb o IIIc se citan:

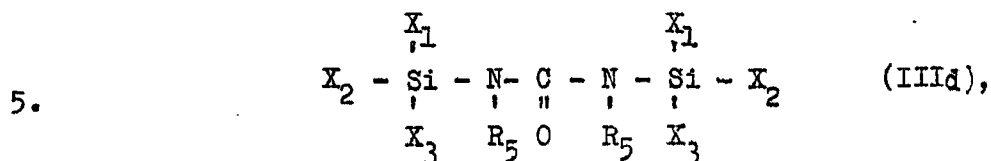
25.

bis-trimetilsilisacetamida, bis-trietilsililacetamida, N-metil-N-trimetilsililacetamida, bis-trimetilsililformamida, bis-trimetilsililtrifluoroacetamida, bis-trimetilsililbenzamida, bis-trimetilsilil-p-metoxibenzamida y bis-trimetilsililtolilamida.



419971

Ureas de la fórmula IIIId



en la que

10. ambas  $R_5$ , independientemente entre sí, significan radicales de alquilo eventualmente substituídos con 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquílico, radicales de cicloalquilo, arilo o aralquilo eventualmente substituídos o un radical  $\begin{array}{c} X_1 \\ | \\ -Si-X_2 \\ | \\ X_3 \end{array}$  y

15.  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la significación indicada bajo la fórmula Ia o bien Ib, como N,N'-dimetil-N,N'-ditrimetilsililurea, N,N'-difenil-N,N'-ditrimetilsililurea y N,N'-bis-(trimetilsilil)urea.
- 20.

25. La sililación de las amidas de ácido acrílico de la fórmula II con los agentes de sililación de la fórmula III se efectúa en forma conocida, convenientemente en un disolvente aprótico orgánico inerte frente a los participantes en la reacción, a temperaturas entre unos 20 y 120°C, de preferencia entre 40 y 80°C. El agente de sililación se utiliza por grupo de amida o de carbonilo a sililar en dosis por lo menos estequiométricas, pero según el agente de sililación con ventaja en un exceso de aproximadamente 1,5 a 20 veces.

En calidad de disolventes son apropiados por ejem-

419971



plo las N,N-dialquilamidas de ácidos monocarboxílicos inferiores, como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida, amidas cíclicas, como N-metilpirrolidona o hidrocarburos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos eventualmente clorados,

5. como benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, ciclohexano, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, ciclohexanona y dioxano.

Si se utiliza para la sililación halógenosilanos de la fórmula IIIa, la reacción se realiza ventajosamente en presencia de un aceptor de hidrógeno, como trietilamina o piridina. Estos aceptores de hidrógeno pueden, en caso de que se utilicen en un exceso correspondiente, emplearse también como disolventes, eventualmente en mezcla con uno de los disolventes orgánicos apróticos arriba citados. Tras finalizar la reacción se deja aislar y purificar la amida de ácido acrílico, similar al de la fórmula Ia o bien Ib en la forma usual, por ejemplo mediante destilación.

10.

15.

La polimerización subsiguiente de la amida de ácido acrílico sililada de la fórmula Ia o bien Ib puede realizarse según métodos de por sí conocidos de forma térmica, por ejemplo a temperaturas entre unos 20 y 120°C, o bajo utilización de iniciadores de radical, como peróxido de benzilo, peróxido de diacilo, hidroperóxido de cumol o alfa, alfa'-azoisobutironitrilo. La polimerización puede realizarse con o sin adición de disolventes y efectuarse con ventaja bajo exclusión de humedad, por ejemplo bajo nitrógeno. En calidad de disolventes pueden entrar en consideración los utilizados en la sililación de las amidas de ácido acrílico de la fórmula II. Los tiempos de reacción se encuentran usualmente entre

20.

25.



unos 5 minutos y 20 horas.

En calidad de agente de reticulación, que puede utilizarse en la polimerización en las amidas de ácido acrílico sililares de la fórmula Ia o bien Ib, pueden entrar en

5. consideración, compuestos en sí conocidos, como divinilbenceno, divinilsulfona, etc., pero en especial bis-acrilatos o bis-acrilamidas, como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, tris-1,3,5-acriloil-2,2,4,4,6,6-hexahidro-s-triacina, diacrilato de 1,4-butandiol, dimetacrilato
10. de 1,4-butandiol, N,N'-metilen-bis-acrilamida y N,N'-bis-trimetilsilil-N,N'-metilen-bis-acrilamida. La N,N'-bis-trimetilsilil-N,N'-metilen-bis-acrilamida es nueva y puede prepararse según métodos conocidos, por ejemplo mediante sililación de
15. N,N'-metilen-bis-acrilamida con trimetilclorosilano bajo utilización de un inhibidor de polimerización, como azufre. Son en especial totalmente ventajosos el diacrilato de 1,4-butandiol, el dimetacrilato de 1,4-butandiol, la N,N'-metilen-bis-acrilamida o la N,N'-bis-trimetilsilil-N,N'-metilen-bis-acrilamida.

20. Las poliacrilamidas conteniendo grupos de sililo preparadas sin adición de un reticulante precipitan a medida que se realiza la polimerización con o sin disolvente - como líquido viscoso o como masa granulosa opaca y son solubles en algunos disolventes orgánicos, como benceno, piridina o ciclohexano y son insolubles por el contrario en otros, por
25. ejemplo en hexano, dimetilformamida y acetonitrilo.

El utilizar un reticulante se obtienen en forma de gel poliacrilamidas conteniendo grupos de sililo, insolubles en todos los disolventes usuales. También es posible aplicar



las poliacrilamidas conteniendo grupos de sililo sobre mate-  
riales de soporte, por ejemplo mediante recubrimientos/<sup>de</sup> soportes  
apropiados, como resinas de urea-formaldehido y melamina-for-  
maldehido en forma de polvo o granuladas, bolitas de cuarzo po-  
5. roso o geles de poliestireno macroporosos. De esta forma se ob-  
tienen geles de sililación resistentes a la compresión que se  
pueden hinchar sólo exiguamente y pueden utilizarse en forma  
ventajosa como lecho de circulación sililante en tubos de cro-  
matografía. Son en especial totalmente ventajosas las poliacri-  
10. lamidas conteniendo grupos de sililo reticuladas, que son obte-  
nibles al polimerizar amida de ácido bis-trimetilsilil-acrílico  
en presencia de diacrilato de 1,4-butandiol o N,N'-bis-trimetil-  
silil-N,N'-metilen-bis-acrilamida.

Las poliacrilamidas conteniendo grupos de sililo obte-  
15. nidas según la invención, eventualmente reticuladas y/o exten-  
didas sobre materiales de soporte son apropiadas para transfe-  
rir grupos de sililo a compuestos, que contienen por lo menos  
un átomo de hidrógeno móvil y pueden utilizarse por ejemplo en  
la cromatografía de gases o espectroscopia de masas, para sín-  
20. tesis péptida, nucleósida, nucleótida y sacárida, etc.

Como clases de compuestos, que pueden sililarse con  
las poliacrilamidas de acuerdo con la invención se citan por  
ejemplo: alcoholes, fenoles, aminas, amidas, ureas, ácidos car-  
boxílicos, aminoácidos, lactamas, hidratos de carbono, pépti-  
25. dos y esteroides.

La resililación con las poliacrilamidas según la in-  
vención puede realizarse no sólo en fase homogénea sino también  
heterogénea. Se ha mostrado como especialmente ventajosa la uti-  
lización según la presente invención de poliacrilamidas insolu-



- bles, conteniendo grupos de sililo, en especial reticuladas, ya que en comparación a las resililaciones conocidas con agentes de sililación monómeros, como halosilanos, por ejemplo trimetilclorosilano, o amidas, por ejemplo bis-trimetilsililacetamida, no se forman en la reacción subproductos perturbadores y difícilmente separables, como sales, amidas y similares y en caso deseado pueden eliminarse fácilmente no sólo el agente de sililación polímero en exceso sino también las poliacrilamidas de sililadas, por ejemplo mediante filtración.
- 5.
10. Las poliacrilamidas conteniendo grupos de sililo de acuerdo con la invención pueden utilizarse para transferir grupos de sililo a compuestos según la definición, en cualquier forma, por ejemplo como polvo, granulado o en forma disuelta.

Ejemplo 1

15. Se calienta a 100° en un baño de aceite 5 g de amida de ácido bis-trimetilsililacrílico. Después de una hora de tiempo de reacción a esta temperatura finaliza la polimerización, y se obtiene una poli-bis-trimetilsililacrilamida con una viscosidad inherente de 0,3 dl/g (0,5% en piridina a 25°C) en forma de una masa dura granulosa y opaca, que se deja pulverizar fácilmente según métodos usuales. La poli-bis-trimetilsililacrilamida obtenida es soluble en benceno y piridina, y en cambio insoluble en hexano o acetonitrilo.
- 20.

25. Si se trata 2,2 g de amida de ácido bis-trimetilsililacrílico con 5 mg de peróxido de benzoilo y la mezcla de reacción se calienta a 100°, la polimerización finaliza después de 10 minutos para formar poli-bis-trimetilsililacrilamida.

Si se utiliza en lugar de 5 mg de peróxido de benzoilo, 30 mg de alfa, alfa'-azo-isobutironitrilo y se realiza la



reacción a una temperatura de 70°, la poli-bis-trimetilsililacrilamida ya precipitada después de 1 minuto en forma de una masa pulverulenta blanca. Viscosidad inherente 0,2 dl/g en piridina, 0,5%, 25°C.

5. La amida de ácido bis-trimetilsililacrílico utilizada en el ejemplo anterior como producto de partida se prepara en forma <sup>1)</sup> conocida como sigue:

1) L. Birkhofer, A. Ritter, *Angew.Chemie* 75 pág. 95 (1963).

10. En un matraz de tres cuellos y 6 litros de capacidad, que está provisto de agitador y refrigerador por reflujo, se disuelven 71 g (1 mol) de amida de ácido acrílico en 750 cc de trietilamina exenta de agua. Luego se introduce a gotas en el término de 2 horas a temperatura ambiente (unos 25°) 270 g (2,5 moles) de trimetilclorosilano. A continuación se eleva la temperatura cautelosamente a 60°, y la mezcla de reacción se agita durante unas 16 horas a esta temperatura.
15. El clorhidrato de trietilamina precipitado se filtra bajo gas protector y la torta del filtro obtenida se lava luego con 200 cc de trietilamina. Seguidamente se destila la trietilamina bajo ligero vacío a 40-45°. El filtrado concentrado resultante se somete a destilación fina bajo adición de azufre en calidad de inhibidor de polimerización. Se obtiene 149 g (69% de la teoría) de amida de ácido bis-trimetilsililacrílico, que hierve a 71°/20 torr.
- 20.

25. Análisis:

Calculado C 50,17% H 9,82% N 6,57% Si 26,07%

Hallado C 50,2 % H 9,7 % N 6,5 % Si 25,9 %.

Ejemplo 2

Como se ha descrito en el ejemplo 1, párrafo 1,



5. se calienta a 100° en un baño de aceite 5 g de amida de ácido N-trimetilsililacrílico. Después de una hora de tiempo de reacción a esta temperatura se obtiene una poli-trimetilsililacrilamida con una viscosidad inherente de  $\text{inh} = 0,45 \text{ dl/g}$  (0,5% en piridina, 25°) en forma de un gel turbio. Después de otras 2 horas a 100°, la masa es opaca y granulosa.

10. La amida de ácido trimetilsililacrílico utilizada en este ejemplo como producto de partida se prepara análogamente a la forma de trabajo descrita en el ejemplo 1, donde en lugar de 270 g se utiliza sólo 100 g (0,92 moles) de trimetilclorosilano y la reacción se efectúa en una mezcla de benceno y trimetilamina (1:1). Después de la destilación del producto de reacción a 0,8 tor se obtiene 65 g (45,5 % de la teoría) de amida de ácido trimetilsililacrílico de punto de ebullición 128°C/0,8 tor.

15. Análisis:

Calculado C 50,31% H 9,14% N 9,77% Si 19,61%

Hallado C 50,1 % H 9,2 % N 10,0 % Si 20,3%

20. La amida de ácido trimetilsililacrílico puede prepararse asimismo mediante sililación de amida de ácido acrílico con dosis equimolares de bis-trimetilsililacetamida en tetracloruro de carbono.

### Ejemplo 3

25. En un matraz de fondo redondo de 100 cc de capacidad con refrigerador de reflujo se disuelven bajo nitrógeno 10 g (0,046 moles) de la amida de ácido bis-trimetilsililacrílico preparado según el ejemplo 1, 2,5 g (0,012 moles) de diacrilato de 1,4-butandiol y 50 mg de alfa, alfa'-azobutironitrilo disuelto en 50 cc de benceno oxento de agua. Luego la mezcla



de reacción se calienta a 70° y se mantiene durante 4 horas a esta temperatura. Se obtiene una poli-bis-trimetilsililacrilamida reticulada con un grado de reticulación de 0,2 en forma de un gel homogéneo claro, que es insoluble en los disolventes usuales.

5.

$$\text{Grado de reticulación} = \frac{n_V \cdot f/2}{n_V \cdot f/2 + n_M}$$

$n_V$  = Moles de agente de reticulación

$n_M$  = Moles de monómero

$f$  = Funcionalidad del reticulador (por ejemplo 2 ó 3),

10.

Para determinar el factor de hinchamiento, de una masa para la densidad de reticulación, se liofiliza a alto vacío 5 cc del gel obtenido. La masa esponjosa originada se comprime firmemente en un vaso de reactivos graduado y luego se recubre con benceno exento de agua. Después de 24 horas el gel se ha hinchado de 1,4 cm<sup>3</sup> a 4,5 cm<sup>3</sup>, es decir sobre 3,75 veces el volumen (factor de hinchamiento = 3,75).

15.

Análisis del gel liofilizado:

Calculado C 52,3% H 9,28% N 4,8% Si 20,8%

Hallado C 51,7% H 8,7 % N 5,4% Si 18,4%

20.

#### Ejemplo 4

Si se utiliza en el ejemplo 1 en por lo demás igual forma de trabajo 10 g (0,046 moles) de amida de ácido bis-trimetilsililacrílico y en lugar de 2,5 g (0,012 moles) de diacrilato de 1,4-butandiol 2 g (0,008 moles) de tris-1,3,5-acriloil-2,2,4,4,6,6-hexahidro-s-triacina en 50 cc de dioxano seco, se obtiene poli-bis-trimetilsililacrilamida reticulada con un grado de reticulación de 0,2 en forma de un gel homogéneo claro.

25.

Ejemplo 5

- 10 g de una resina de urea-formaldehido en forma de polvo con una superficie específica de  $65 \text{ m}^2/\text{g}$  se impregna en un matraz de 100 cc de capacidad bajo exclusión de humedad con
5. una solución de 9 g (0,04 moles) de la amida de ácido bis-trimethylsililacrílico preparada según el ejemplo 1, 3 g (0,015 moles) de diacrilato de 1,4-butandiol y 300 cc de alfa, alfa'-azo-isobutironitrilo en 30 cc de benceno exento de agua. Luego la solución en exceso se filtra por succión y la resina todavía húmeda se calienta bajo nitrógeno durante 4 horas a  $80^\circ\text{C}$ .
10. A continuación, el benceno se elimina a  $100^\circ\text{C}$  en vacío. Se obtienen 15 g de resina, es decir el soporte está cargado con aproximadamente 5 g de la poli-bis-trimethylsililacrilamida reticulada con diacrilato de 1,4-butandiol. Contenido de Si:
15. calculado 6,5%, hallado 5,7%.

Ejemplo 6

- 90 g de una resina de melamina-formaldehido en forma de polvo (superficie específica  $192 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se impregna con una solución de 54 g (0,25 moles) de la amida de ácido bis-trimethylsililacrílico preparada según el ejemplo 1, 18 g
20. (0,06 moles) de N,N'-trimethylsililmetilen-bis-acrilamida y 900 mg de alfa, alfa'-azo-isobutironitrilo en 180 cc de benceno exento de agua. Luego la solución en exceso se filtra por succión, y la resina todavía húmeda se calienta a  $80^\circ$  bajo nitrógeno.
25. El material de soporte obtenido, que está recubierto con poli-bis-trimethylsililacrilamida reticulada, se seca en vacío a  $100^\circ$ . Se obtiene 122 g de resina seca, es decir el soporte de melamina-formaldehido ha fijado 32 g de la poli-bis-trimethylsililacrilamida reticulada con N,N'-bis-trimethyl-



silil-metilen-bis-acrilamida. Contenido de Si: calculado 6,3%, hallado 5,7%.

La N,N'-bis-trimetilsilil-metilen-bis-acrilamida utilizada en el anterior ejemplo como reticulante se prepara

5. como sigue:

En un matraz de sulfonación de 2,5 litros de capacidad, que está provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo goteador, se introduce en 850 cc de trietilamina exenga de agua y 92,5 (0,06 moles) de N,N'-metilen-  
10. -bis-acrilamida. Luego se adiciona a gotas bajo refrigeración ocasional con un baño de hielo 220 g (aproximadamente 2 moles) de trimetilclorosilano, de tal forma que la temperatura de la mezcla de reacción no rebase 15 - 25°. A continuación, la mezcla de reacción se trata con un poco de azufre en calidad de  
15. inhibidor de polimerización y se agita a 60° por la noche. Al otro día se filtra por succión el clorhidrato de trietilamina precipitado, la torta del filtro se lava con aproximadamente 300 cc de trietilamina, y por último se reúnen los filtrados y se destila en vacío. Se obtiene 108 g de N,N'-bis-trimetil-  
20. silil-metilen-bis-acrilamida, como fracción que destila a 120°/0,8 tor.

Análisis:

Calculado C 52,3% H 8,8% N 9,4% Si 18,8%

Hallado C 51,9% H 8,8% N 9,4% Si 19,0%.

Ejemplo 7

25.

30 mg (0,125 milimoles) de 5-amino-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol se disuelve en 5 cc de tetrahidrofurfano y bajo exclusión de humedad se trata con 0,2 g de la poli-bis-trimetilsililacrilamida obtenida según el ejemplo 1, des-



pués de lo cual la mezcla se irradia con una luz ultravioleta. Inmediatamente se produce una fluorescencia intensiva provocada por la sililación del 5-amino-2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol en el grupo de 2'-hidroxilo.

5.

Ejemplo 8

14 g del gel de poli-bis-trimetilsililacrilamida hinchada, obtenida según el ejemplo 3 se desmenuza, se adiciona en un matraz de 50 cc de capacidad y se recubre con 30 cc de benceno exento de agua. A la suspensión obtenida se adiciona 400 mg (4,25 milimoles) de fenol, después de lo cual la

10.

mezcla de reacción se sacude durante aproximadamente 2 horas a temperatura ambiente (unos 20°). Luego se filtra el gel. El análisis cromatográfico del filtrado indica que se sililaron

15.

90 moles% de fenol. La mezcla de reacción se calienta durante otros 30 minutos en un baño de agua a 60°C y a continuación se analiza una vez más cromatográficamente, de modo que se halló exclusivamente 96 moles por ciento de trimetilsililfenol y nada de fenol.

Ejemplo 9

20.

14 g de la resina de poli-bis-trimetilsililacrilamida preparada según el ejemplo 5 se bañan con benceno exento de agua en una columna de cromatografía de 2 cm de diámetro y se lava con aproximadamente 100 cc de benceno exento de agua. A continuación se adiciona en la columna 1 g (0,0106 moles)

25.

de fenol, disueltos en algo de benceno, y se eluye cuidadosamente con benceno. El análisis cromatográfico de 11 fracciones da para cada una 5 cc, que no contienen fenol sililado (rendimiento 75 moles%).



Ejemplo 10

83 g de la resina de poli-bis-trimetilsililacrilamida preparada según el ejemplo 6 y 9,2 g (0,025 moles) de p-nitro-2,3,6-trifenilfenol se sacuden durante 5 horas en 300 cc de benceno exento de agua en un matraz de 500 cc de capacidad. Luego se filtra por succión el agente de sililación en exceso (resina de poli-bis-trimetilsililacrilamida), y el filtrado se concentra hasta sequedad en el evaporador rotativo. El residuo se disuelve en hexano caliente. Tras el enfriado de esta solución se separa por cristalización 7,2 g (65,5% de la teoría) de O-trimetilsilil-p-nitro-2,3,6-trifenilfenol. Mediante concentrado de la solución pueden obtenerse todavía otros 2,1 g. Rendimiento total: 9,3 g (84,5% de la teoría).

Análisis:

Calculado C 73,77% H 5,73% N 3,19% Si 6,39%  
Hallado C 73,95% H 5,88% N 3,26% Si 6,14%

Ejemplo 11

En una ampolla de 2 cc de capacidad con tapón de goma se inyecta 1 cc de una solución de fenol 0,0538-molar en piridina exenta de agua. La solución contiene todavía 0,4% en peso de decano en calidad de standard inerte. Seguidamente se inyecta 0,1 cc de una solución al 30% de la poli-bis-trimetilsililacrilamida preparada según el ejemplo 1 en piridina, la ampolla se sacude con la mano y se inyecta un microlitro de la mezcla de reacción originada en un cromatografo de gases (cromatografo de gases Perkin-Emer 990; columna: aceite de silicna al 15% sobre Chromosorb G; circulación de N<sub>2</sub> 30 cc/minuto; bloque de inyección 230°C, Columna isotérmica 120°C; detector de ionización de llama 300°C). Sobre el cromatograma



se presenta primero el disolvente, luego el decano y por último el trimetilsililfenol. La evaluación de los picos muestra que se sililó la totalidad de fenol.

Si se desea puede eliminarse el agente de sililación polímero de sililado asimismo antes de la inyección de la mezcla de reacción en el cromatógrafo al precipitarlo mediante adición de 0,5 cc de hexano exento de agua.

Ejemplo 12

10. Análogamente a la forma de trabajo descrita en el ejemplo 11 se silila totalmente una solución 0,2 molar de 1-octanol en piridina exenta de agua a 20-25°C con poli-bis-trimetilsililacrilamida.

Ejemplo 13

15. Análogamente a la forma de trabajo descrita en el ejemplo 11 se silila totalmente una solución 0,4 molar de alcohol bencílico en benceno a 20-25°C con poli-bis-trimetilsililacrilamida. Con ello sedimenta el polímero parcialmente desililado en forma de un gel.

= . =

REIVINDICACIONES

20.

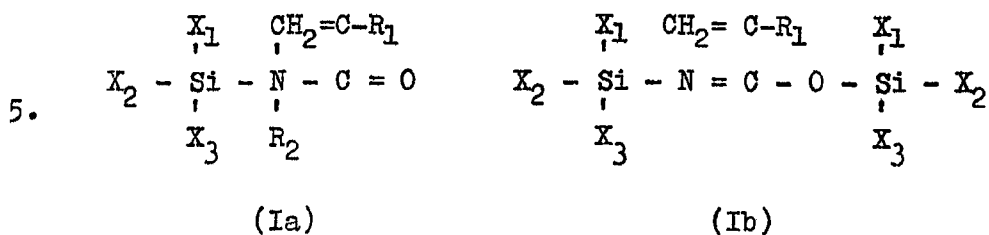
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 15731/72 del 27.10.72 y 13.765/73 del 26.9.73.

25.

1.- Procedimiento para la preparación de poliacrilamidas conteniendo grupos silílicos y eventualmente reticuladas, caracterizado porque se polimeriza, eventualmente en presencia de agentes reticulantes y/o vehículos, amidas de ácido acríli-



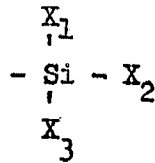
co conteniendo grupos silícicos, de la fórmula Ia o bien Ib.



donde

10.  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan, independientemente entre sí y cada uno, un radical de alquilo, alcoxilo, ciccalquilo, arilo, ariloxilo o aralquilo eventualmente substituido o hidrógeno,
- $R_1$  significa hidrógeno o un radical de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono y
15.  $R_2$  significa hidrógeno, un radical de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un radical de la fórmula  $\begin{array}{c} X_1 \\ | \\ -Si-X_2 \\ | \\ X_3 \end{array}$  donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  tienen la
20. significación indicada.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de amidas de ácido acrílico conteniendo grupos silícicos, se utilizan las de la fórmula Ia o bien Ib, donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan, independientemente entre sí y cada uno, un radical de alquilo insustituido con de 1 a 4, en especial 1 ó 2 átomos de carbono, o el radical de fenilo,  $R_1$  significa hidrógeno, el grupo de metilo o de etilo y  $R_2$  significa hidrógeno, el radical de metilo o de etilo o un radical de la fórmula



5. donde

$X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  significan, independientemente entre sí y cada uno, un radical de alquilo insustituido con 1 a 4, en especial 1 o 2 átomos de carbono o el radical de fenilo.

10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de amidas de ácido acrílico conteniendo grupos alílicos, se utilizan las de la fórmula Ia o bien Ib, donde  $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$  representan, cada uno, el grupo de metilo,  $R_1$  representa hidrógeno o el grupo de metilo y  $R_2$  representa hidrógeno o el radical  $-Si(CH_3)_3$ .

15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza amidas de ácido acrílico conteniendo grupos silílicos, de la fórmula Ia o bien Ib, en presencia de bis-acrilatos o bis-acrilamidas.

20. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimeriza amidas de ácido acrílico conteniendo grupos silílicos, de la fórmula Ia o bien Ib, en presencia de diacrilato de 1,4-butandiol, dimetacrilato de 1,4-butandiol, dimetacrilato de etilenglicol, N,N'-metilen-bis-acrilamida o N,N'-bis-trimotilsilil-N,N'-metilen-bis-acrilamida.

25. 6.- Procedimiento para la preparación de poli-acrilamidas.

Según se describe y reivindica en la presente memo-

= 23 =

419971



ria descriptiva que consta de 23 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 Octubre 1970

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: FELIPE PRIETO

mpc.