

Int. Cl.²: C08G

PATENTE DE INVENCIÓN

SC 4491

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS SILICEOS
POLIETILENICOS.

441418

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa,
residente en 22 Avenue Montaigne, PARIS 8e,
FRANCIA.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar nuevos compuestos silíceos polietilénicos, tales como los que se describen a continuación.

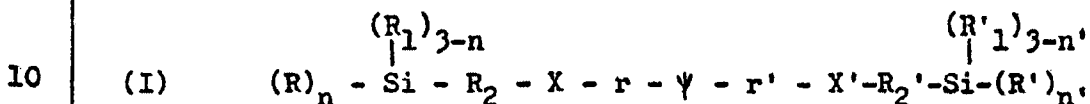
Los compuestos obtenidos según la invención son
5 intermediarios de síntesis muy interesantes en química

**POOR
QUALITY**

organosilícica gracias a la presencia de agrupamientos olefinicos.

5 Permiten acceder a polímeros variados, en particular a copolímeros de propiedades elastoméricas muy solicitadas, por adición de hidrogenosilanos sobre los dobles enlaces etilénicos.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos silíceos poli-etilénicos que tienen por fórmula general (I):



15 en la cual los diversos símbolos representan: - n, n': números enteros idénticos o diferentes de 1 a 3; - R, R': agrupamientos monovalentes orgánicos, idénticos o diferentes, que contienen un doble enlace etilénico y comprenden de 2 a 10 átomos de carbono.

20 - R₁, R₁' : radicales idénticos o diferentes, alquilos rectos o ramificados, eventualmente sustituidos por uno o varios átomos de halógeno, o por uno o varios agrupamientos nitrilos, radicales arilos, radicales alquilarilos; siendo eventualmente sustituidos estos radicales aromáticos por uno o varios átomos de halógeno.

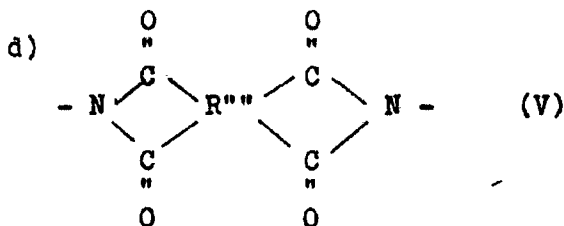
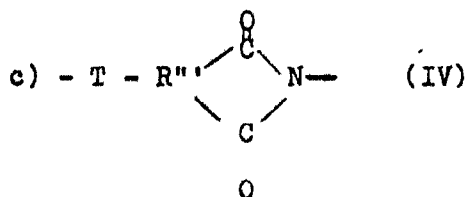
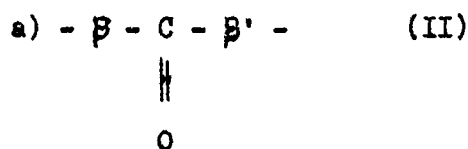
- R₂, R₂' : radicales divalentes, idénticos o diferentes alquilenos, alquilidenos rectos o ramificados que poseen de 1 a 4 átomos de carbono.

25 - X, X' : radicales divalentes idénticos o diferentes constituidos por o que contienen al menos un heteroátomo

mo: O, S o N; en este caso los radicales X, X' se relacionan con los radicales R₂, R₂' por intermedio del heteroátomo.

- r, r' : radicales orgánicos idénticos o diferentes que poseen de 1 a 30 átomos de carbono tomados entre los grupos formados por: a) radicales divalentes: - G -, - G' - y/o b) radicales trivalentes: - G₁ < , - G'₁ <

- Ψ : un radical orgánico seleccionado entre el grupo constituido por:

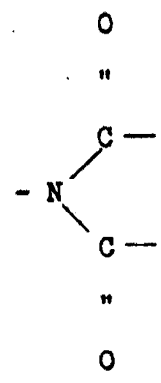
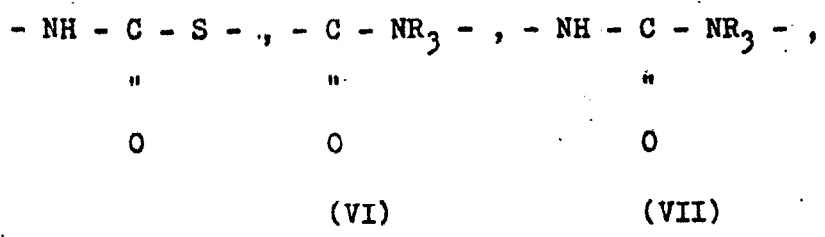
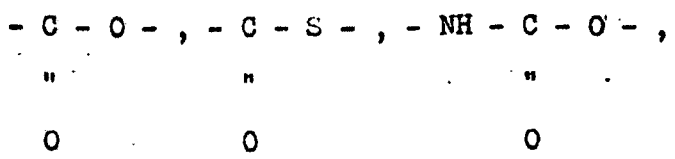


10 en las fórmulas II a V:

- β, β' representan un átomo de hidrógeno y/o nitrógeno; - R'' representan un enlace valencial o un radical orgánico divalente; - R''' representa un radical orgánico trivalente; - R'''' representa un radical orgánico tetravalente; - T, T' representan agrupamientos funcionales idénticos

15

tivos o diferentes tomados entre el grupo formado por:



5

En las fórmulas (VI) y (VII), R₃ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que posee de 1 a 6 átomos de carbono.

Más precisamente los diversos símbolos anteriores pueden adoptar los significados siguientes:

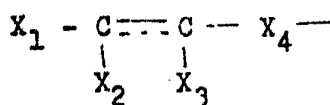
I - RADICALES R, R':

10

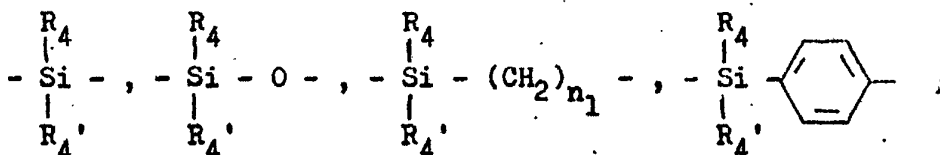
Estos radicales representan un agrupamiento alqueni-
lo recto o ramificado eventualmente sustituidos por uno o
varios átomos de halógeno, un agrupamiento cicloalqueni-
lo eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halóge-
no. En este contexto pueden mencionarse los agrupamientos
alqueni-
los rectos o ramificados que poseen de 2 a 6 átomos

de carbono y están eventualmente sustituidos por uno a tres átomos de cloro y/o de flúor tales como los agrupamientos siguientes: vinilo, alilo, dicloro-2,2 vinilo, tricloro-1,2,2 vinilo, propeno-2 ilo, buteno-2 ilo, propeno-1 ilo, buteno-1 ilo, metil-2 propeno-1 ilo.

R y R' pueden igualmente representar un agrupamiento monovalente de fórmula:



en la cual los símbolos X_1, X_2, X_3 representan un átomo de hidrógeno, un agrupamiento alquilo recto o ramificado que posee de 1 a 4 átomos de carbono tales como los radicales metilo, etilo e isobutilo, un agrupamiento fenilo; X_4 designa uno de los agrupamientos organosilícicos siguientes:



R_4, R_4' idénticos o diferentes representan un agrupamiento metilo, fenilo y n_1 es un número entero igual a 1, 2 o 3.

Con preferencia R, R' representan un agrupamiento alqueno lineal que posee de 2 a 6 átomos de carbono.

20 II - RADICALES R_1, R_1'

Representan más específicamente:

- agrupamientos alquilos rectos o ramificados que poseen como máximo 10 átomos de carbono y eventualmente sus-

tituidos por uno a cuatro átomos de cloro y/o de flúor o por un agrupamiento nitrilo,

5 - agrupamientos arilos tales como fenilo, agrupamientos alquilarilos que comprenden de 1 a 4 átomos de carbono en el sustituyente alquilo tales como tolilos o xililos; siendo estos radicales aromáticos eventualmente sustituidos por uno a cuatro átomos de cloro y/o flúor.

10 Entre estos radicales pueden citarse los agrupamientos siguientes: metilo, etilo, trifluor-4,4,4 butilo, fenilo, p-, m- ó o-tolilo, xililos, p-, m-clorofenilo, dicloro-3,5-fenilo, triclorofenilo, tetraclorofenilo, β -cianoetilo, γ -cianopropilo.

15 Los radicales R_1 , R_1' representan preferentemente un radical alquilo que posee de 1 a 5 átomos de carbono eventualmente sustituido por 1 a 4 átomos de cloro y/o de flúor, un radical fenilo.

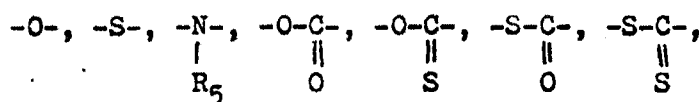
III - RADICALES R_2 , R_2'

20 Estos radicales representan un radical divalente definido anteriormente tales como metileno, etileno, trimetileno, etilideno, tetrametileno, isopropilideno, metiletileno.

Con preferencia, R_2 y R_2' representan un agrupamiento metileno o etileno.

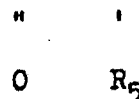
IV - RADICALES X, X'

25 Estos radicales representan uno de los agrupamientos siguientes unidos por el heteroátomo a los radicales R_2 , R_2' :



R_5 representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo recto o ramificado que posee de 1 a 4 átomos de carbono.

X, X' representan preferentemente un átomo de oxígeno o de azufre, un agrupamiento - O - C , - N -



(Representado en este caso R_5 un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo).

V - RADICALES G, G'

Representan uno de los agrupamientos siguientes:

1º) Un radical hidrocarbonado alifático, recto o ramificado, cicloalifático saturado e insaturado eventualmente sustituido por átomos de cloro; un radical aromático monocíclico o policíclico eventualmente sustituido por radicales metilos o por átomos de cloro. Estos radicales aromáticos pueden formar entre sí sistemas ortocondensados u orto y pericondensados.

2º) Un radical heterocíclico saturado, insaturado, o aromático, monocíclico o policíclico, que comprende al menos uno de los heteroátomos O, N, S, y eventualmente sustituido por radicales metilos.

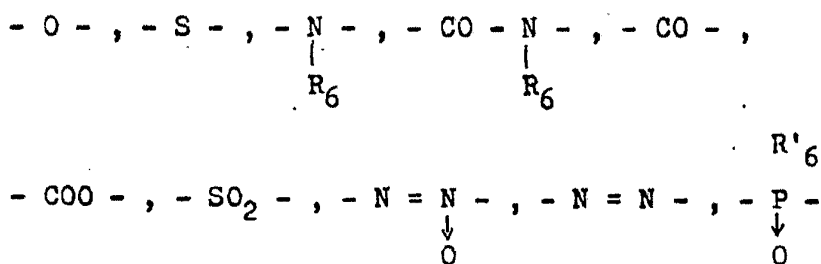
Por la expresión "radical heterocíclico policíclico", se define:

- un radical constituido por al menos 2 heterociclos que contienen al menos un heteroátomo en cada ciclo y forman entre sí sistemas orto u orto y pericondensados.

- un radical constituido por al menos un ciclo hidrocarbonado aromático o no y al menos un heterociclo que for-

man entre sí sistemas orto u, orto y pericondensados.

3º) Un radical divalente constituido por una cadena de agrupamientos, tales como los que se definen en los párrafos 1 y/o 2 y unidos entre sí por un enlace valencial y/o por al menos uno de los agrupamientos siguientes:



En estas fórmulas, R_6 y R'_6 representan un radical alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono, un radical ciclohexilo o fenilo, pudiendo representar R_6 un átomo de hidrógeno.

Entre los radicales que acaban de mencionarse G y G' representan más particularmente:

a) un radical alquileo, alquilideno, alquenileno, alquenidileno recto o ramificado que posee como máximo 12 átomos de carbono, un radical cicloalquileo, cicloalquenileno que posee 5 a 8 átomos de carbono en el ciclo.

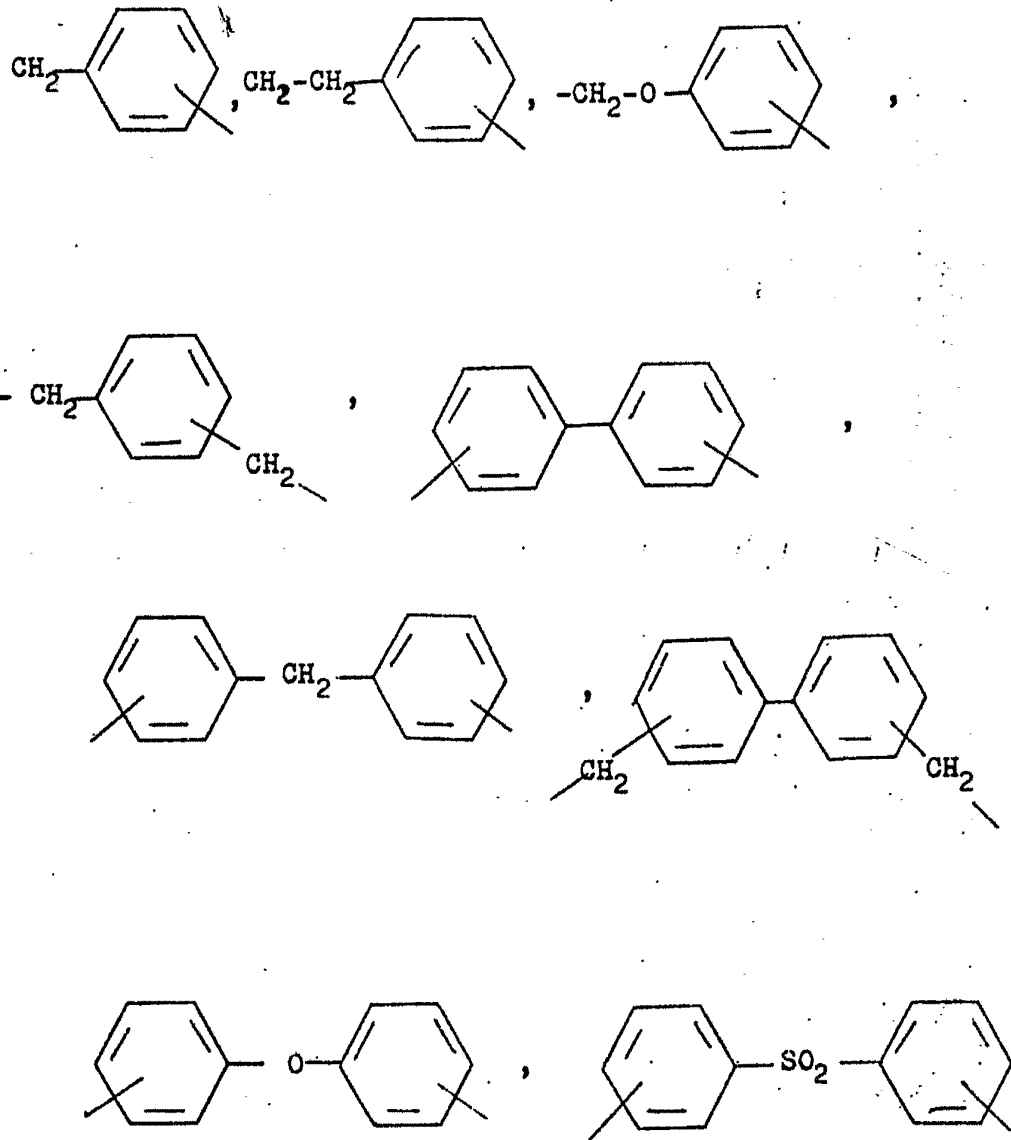
A título ilustrativo, pueden citarse los radicales metileno, etileno, etilideno, ciclohexileno, butileno.

b) un radical fenileno, tolileno o xilileno.

c) un radical heterocíclico monocíclico saturado insaturado o aromático y que comprende además del heteroátomo, uno o varios átomos de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, y que contiene de 4 a 6 átomos en el ciclo; los radicales heterocíclicos pueden ser sustituidos por uno o dos

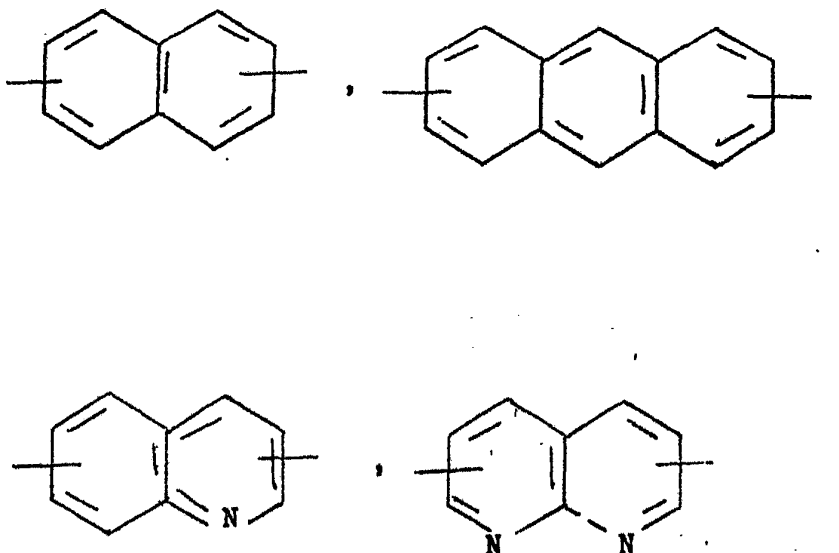
y/o también por un agrupamiento alquileno o alquilideno que posea de 1 a 4 átomos de carbono.

A título ilustrativo pueden citarse los radicales de fórmula siguiente:



5 e) un radical aromático constituido por un conjunto de 2 a 3 ciclos aromáticos carbocíclicos y/o heterocíclicos y que forman entre sí un sistema ortocondensado, pudiendo ser sustituido este radical aromático por agrupamiento metilos.

A título ilustrativo, los ciclos aromáticos son núcleos bencénicos y piridínicos. Estos radicales son por ejemplo los siguientes:

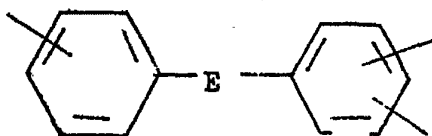


10 A título preferente, G y G' representan un radical alquileo o alquilideno que posee de 1 a 6 átomos de carbono, un radical ciclohexileno, un radical fenileno, toli-
15 leno, xilileno, un radical formado por dos agrupamientos fenilenos unidos entre sí por un enlace valencial, un agrupamiento metileno, isopropilideno, un átomo de oxígeno, un agrupamiento - NH - , - SO₂ - , - CO - , - CO - NH -

VI - RADICALES G_1, G_1' :

Designan más particularmente un radical trivalente
constituído por un radical benceno triilo, naftaleno trii-
lo, piridina triilo, un radical de fórmula

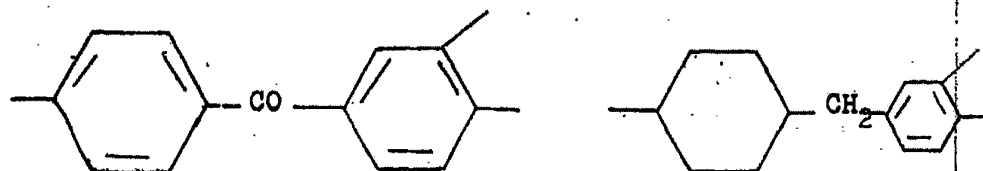
5



en la cual E representa: un enlace valencial agrupamientos
alquilenos o alquilidenos que posee de 1 a 4 átomos de car-
bono tales como los radicales metileno, etileno, isopropil-
ideno; - O - , - CO - , - COO - , - SO₂ - , - CO - NH -

10

A título ilustrativo, se pueden citar los radicales
siguientes:



15

Entre los radicales que acaban de mencionarse, G_1 y
 G_1' representan preferentemente un radical bencenotriilo-
1,2,4 o un radical trivalente que comprende dos núcleos
bencénicos unidos entre sí por un enlace valencial, un agru-
pamiento carbonilo, sulfona, metileno, e isopropilideno.

VII - RADICAL R''

Simboliza más particularmente:

1º) Un radical hidrocarbonado alifático, recto o ramificado, cicloalifático saturado o insaturado eventualmente sustituido por átomos de cloro, un radical aromático monocíclico o policíclico cuyos ciclos forman entre sí sistemas ortocondensados u orto y pericondensados.

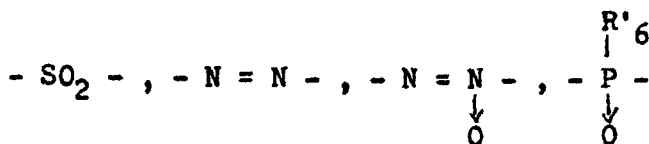
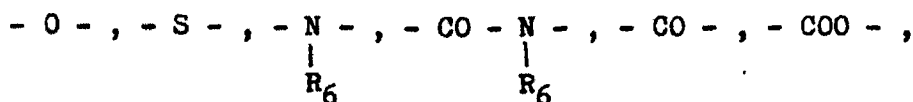
Estos radicales aromáticos pueden sustituirse por átomos de halógeno; radicales alquilos que posean de 1 a 4 átomos de carbono tales como los radicales metilo, etilo; radicales alcenilos que posean de 2 a 4 átomos de carbono con preferencia α o β etilénicos; o por uno o varios grupos funcionales: nitrilo, éter, uretano, amida, éster (en particular metilcarboxi y metoxicarbonilo).

2º) Un radical heterocíclico saturado, insaturado, aromático, monocíclico o policíclico, que comprende al menos uno de los heteroátomos O, N, S, y eventualmente sustituido por radicales metilos.

3º) un radical divalente constituido por una cadena de agrupamientos tales como los que se definen en los párrafos 1 y/o 2 y unidos entre sí por:

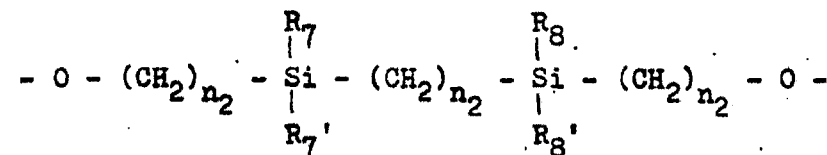
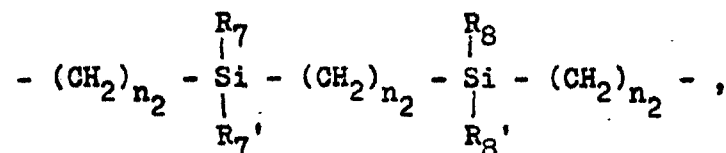
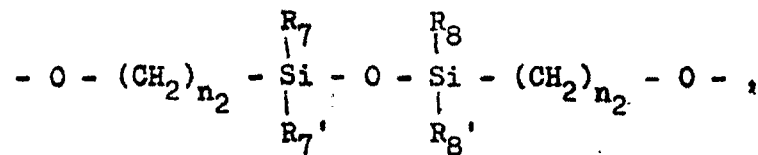
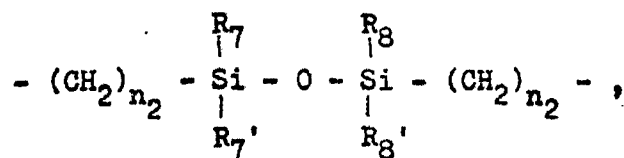
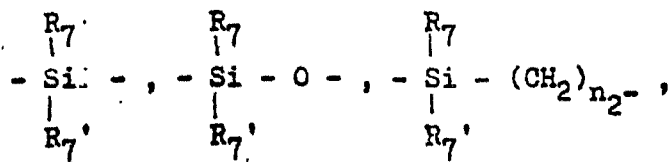
- un enlace valencial

- y/o al menos uno de los agrupamientos siguientes:



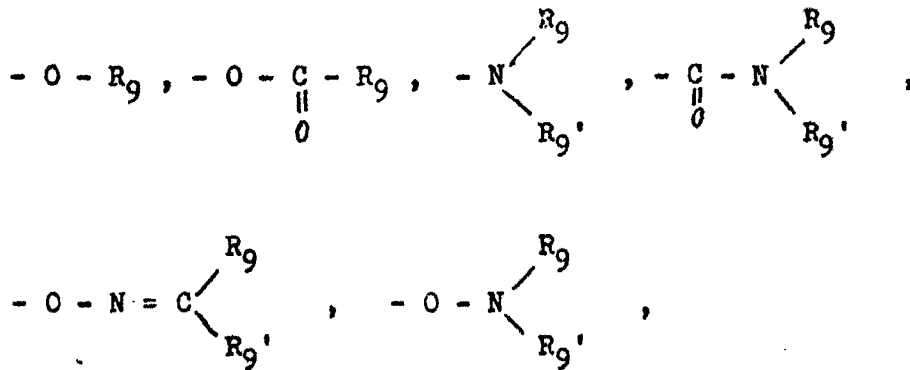
En estas fórmulas R_6 y R_6' representan un radical alquilo que poseen de 1 a 4 átomos de carbono, un radical ciclohexilo o fenilo, pudiendo representar también R_6 un átomo de hidrógeno.

5 - un radical orgánico que contiene silicio o como:



En estas fórmulas, n_2 representa un número entero de 1 a 3, R_7 , R_7' , R_8 , R_8' idénticos o diferentes representan un agrupamiento alquilo que posee de 1 a 6 átomos de carbono, un radical alcenilo que posee de 2 a 4 átomos

de carbono con preferencia o etilénico, un agrupamiento fenilo o una función hidrolizable seleccionada entre el grupo:



5 R_9, R_9' idénticos o diferentes representan agrupamientos alquilos que poseen de 1 a 3 átomos de carbono.

Entre los radicales que acaban de mencionarse, R'' representa más particularmente:

10 a) un radical alquilenos, alquilideno, alquenileno, alquenilideno recto o ramificado que posee como máximo 12 átomos de carbono, un radical cicloalquileno, cicloalquenileno que posee 5 a 8 átomos de carbono en el ciclo.

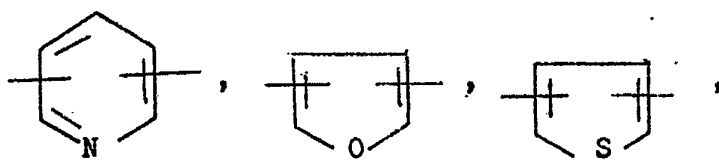
A título ilustrativo, pueden citarse los radicales metileno, etileno, etilideno, ciclohexileno, butileno.

15 b) un radical fenileno, tolileno o xilileno eventualmente sustituido por uno o varios átomos de cloro, agrupamientos nitrilo, amida, éster (en particular metilcarbonilo xi y metoxicarbonilo), radicales alcoxi que poseen de 1 a 4 átomos de carbono como el radical metoxi.

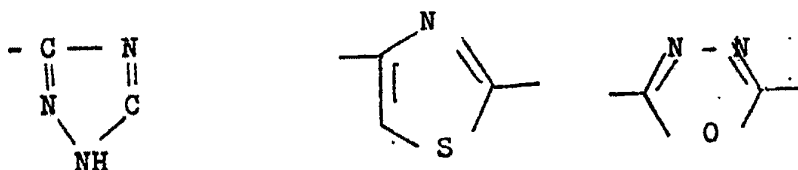
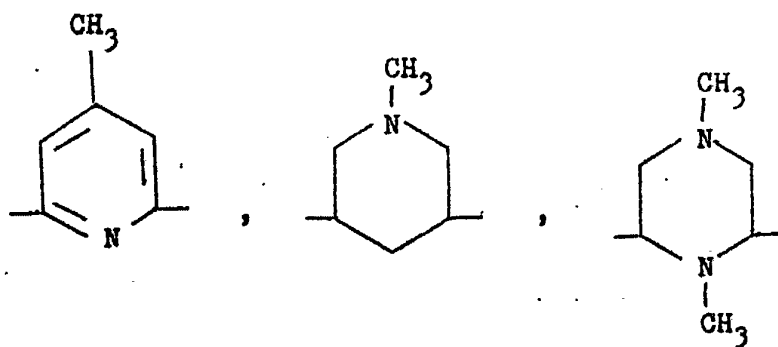
20 c) un radical heterocíclico monocíclico saturado insaturado o aromático y que comprende además del heteroátomo, uno o varios átomos de oxígeno de nitrógeno o de azufre, y que contiene 4 a 6 átomos en el ciclo; los radicales

heterocíclicos pueden ser sustituidos por uno o dos grupos metilos,

A título ilustrativo pueden citarse los radicales siguientes:

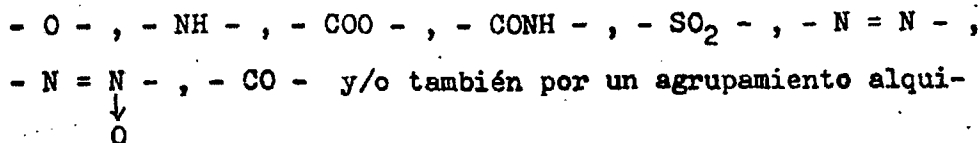


5

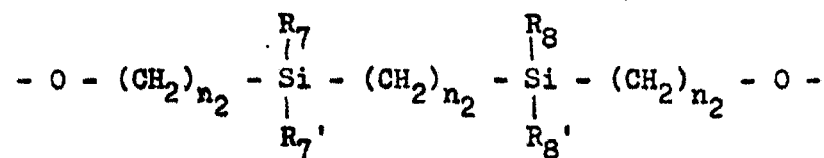
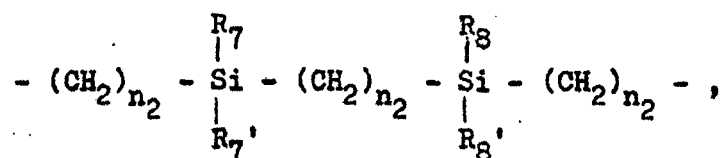
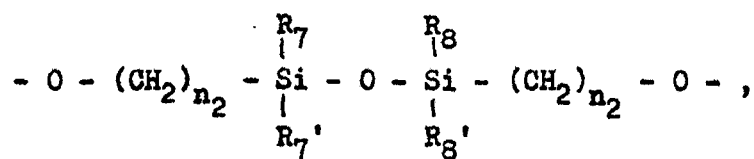
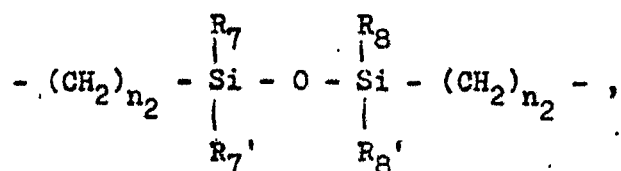
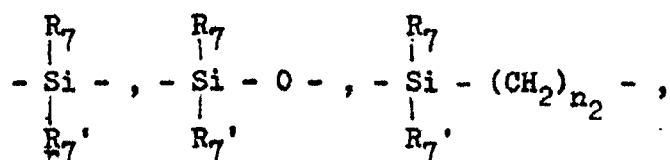


10

d) un radical divalente constituido por una cadena de dos a cuatro agrupamientos tales como los que se definen en los párrafos a y/o b y/o c y unidos entre sí por el enlace valencial y/o por el menos uno de los agrupamientos siguientes:

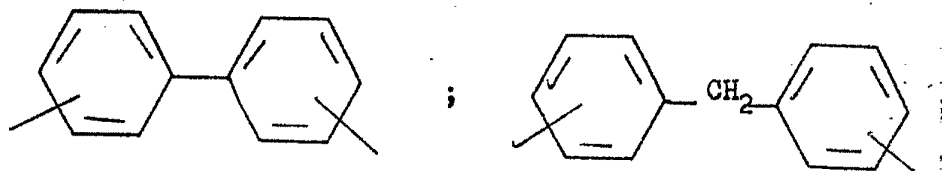
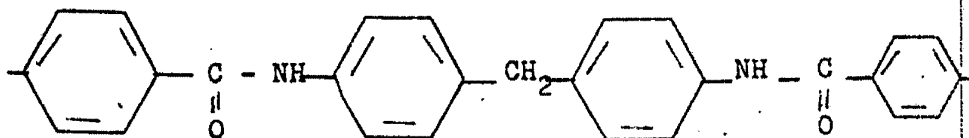
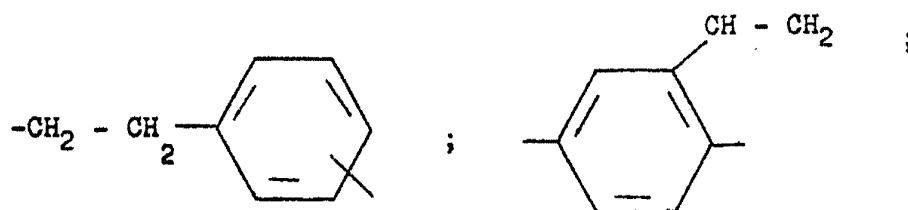
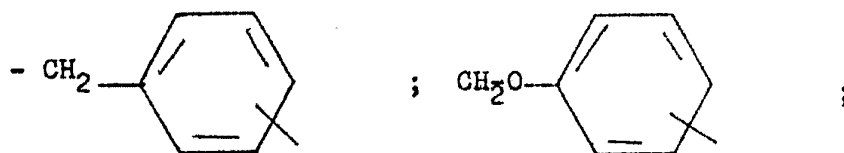


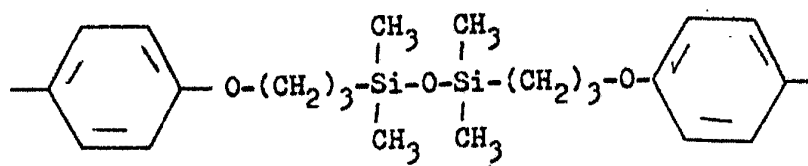
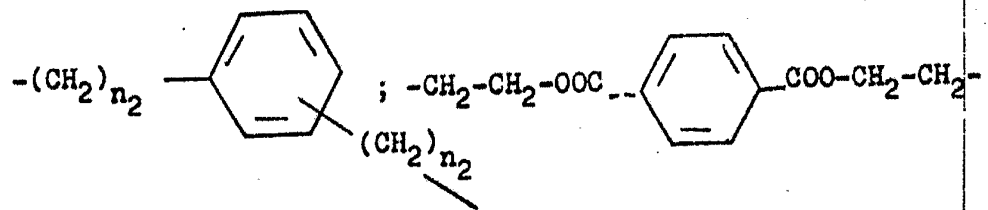
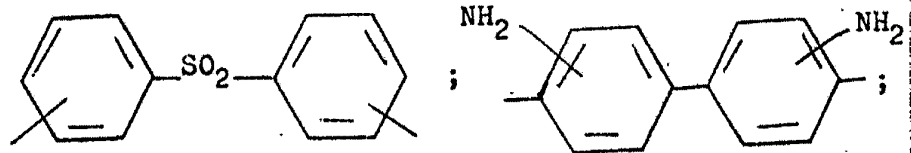
leno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono, e incluso por un radical orgánico que contenga silicio tal como:



5 (representando n_2 un número entero del 1 al 3, y designando R_7, R_7', R_8, R_8' un radical metilo o fenilo).

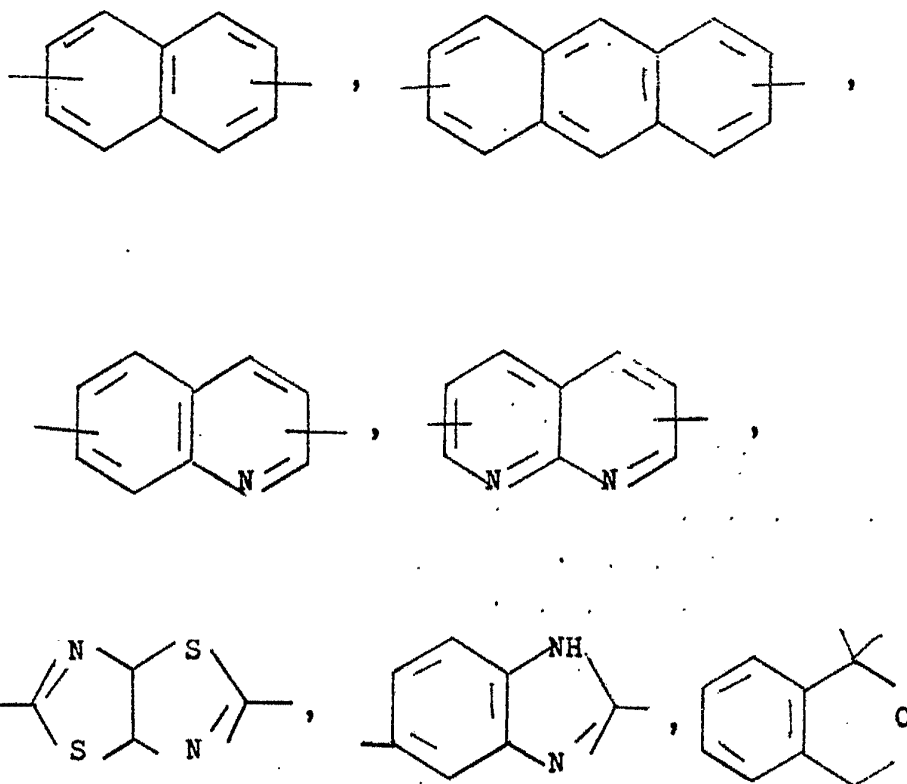
A título ilustrativo, pueden citarse los radicales de fórmula siguiente:





5 e) un radical constituido por un conjunto de 2 a 3 ciclos carbociclicos aromaticos y/o heterociclicos aromaticos o no y que forman entre si un sistema ortocondensado, pudiendo ser sustituido este radical por agrupamientos metilos.

A titulo ilustrativo, los ciclos aromaticos son nucleos bencenicos y piridinicos. Estos radicales son por ejemplo los siguientes:



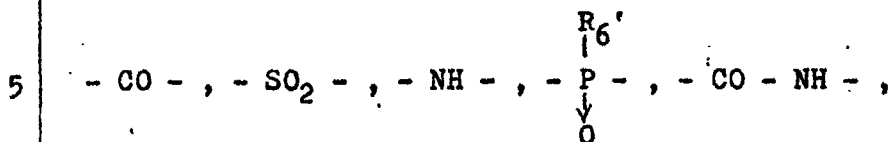
10

Con preferencia, R" representa:

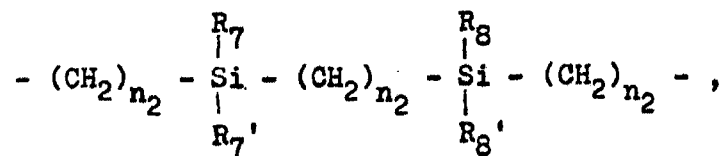
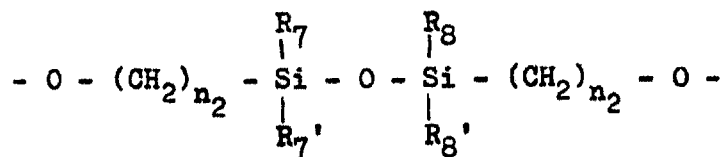
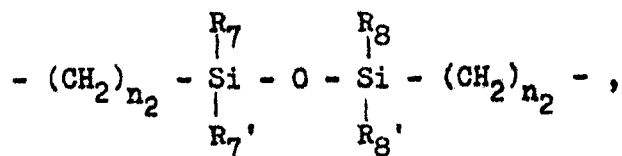
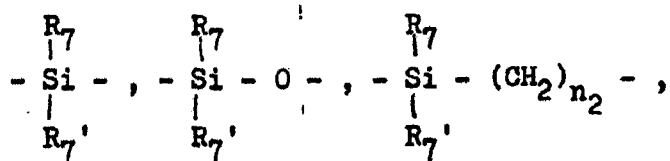
- un radical alquileno que posee de 1 a 8 atomos de carbono, un radical ciclohexileno, un radical fenileno, toli-

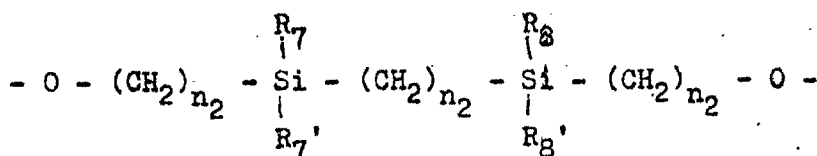
no, xilileno, un radical piridileno

- un radical divalente que comprende de 2 a 4 agrupamientos fenilenos unidos entre sí por un enlace valencial, un átomo de oxígeno, uno de los agrupamientos:



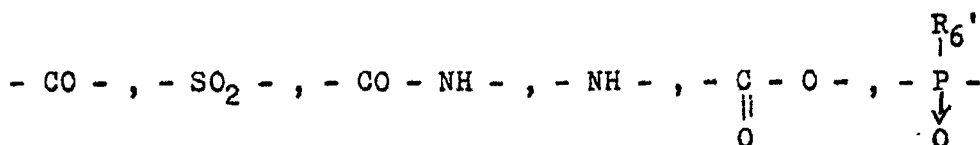
o también por un agrupamiento alquileno o alquilideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono, e incluso por un radical orgánico que contenga silicio tal como:





(representando n_2 un número entero de 1 a 3, y designando R_7, R_7', R_8, R_8' un radical metilo o fenilo).

5 - un radical divalente que comprende dos agrupamientos alquilenos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono unidos a un agrupamiento fenileno por un enlace valencial, un átomo de oxígeno o uno de los agrupamientos:



VIII - RADICALES R'' Y R'''

10 R'' y R''' son radicales multivalentes que pueden ser:

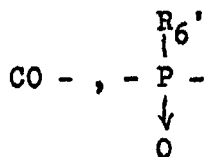
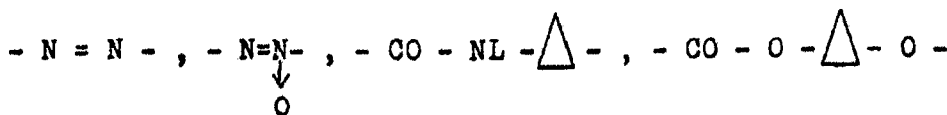
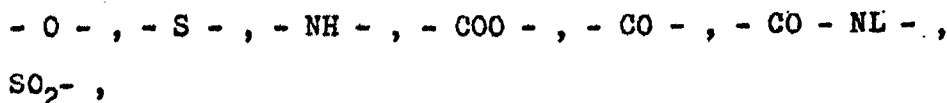
1º) Un radical hidrocarbonado alifático saturado lineal o ramificado que posee de 2 a 20 átomos de carbono.

2º) Un radical hidrocarbonado alicíclico saturado o nó que comprehensa a lo sumo 6 átomos de carbono en el ciclo.

15 3º) Un radical heterocíclico saturado o nó que contenga al menos uno de los átomos O, N y S.

4º) Un radical hidrocarbonado aromático monocíclico o policíclico condensado o un radical aromático policíclico de varios sistemas cíclicos condensados o nó, unidos entre sí por un enlace valencial o por un radical alquileo o alquilideno que posea de 1 a 4 átomos de carbono o por uno de los agrupamientos siguientes:

20

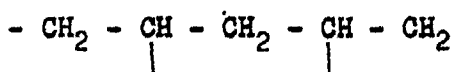
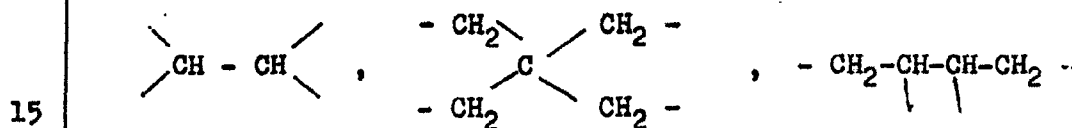


5 en los cuales Δ representa un radical alquileno lineal o ramificado que posee menos de 13 átomos de carbono, un radical cicloalquileno de 5 a 6 átomos de carbono en el ciclo o un radical arileno mono- o policíclico y L representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono o un radical fenilo. Además, estos radicales aromáticos pueden ser sustituidos por agrupamientos metilos o átomos de cloro.

10 Más particularmente R'' y R''' representan:

- a) un radical hidrocarbonado alifático saturado lineal o ramificado que posee de 2 a 10 átomos de carbono.

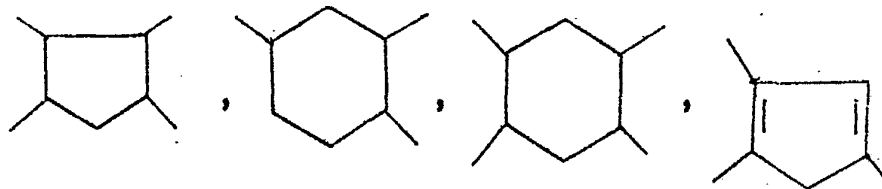
A título ilustrativo, pueden citarse los radicales siguientes:



- b) un radical hidrocarbonado alicíclico saturado o nó

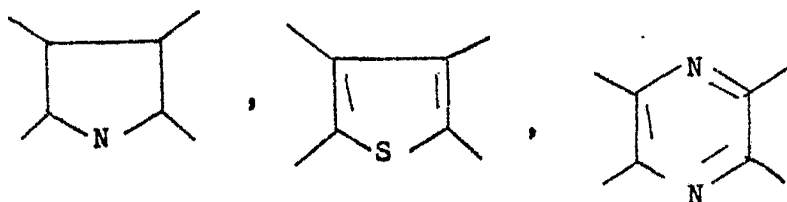
que posee de 5 a 6 átomos de carbono en el ciclo.

Estos radicales son por ejemplo los siguientes:

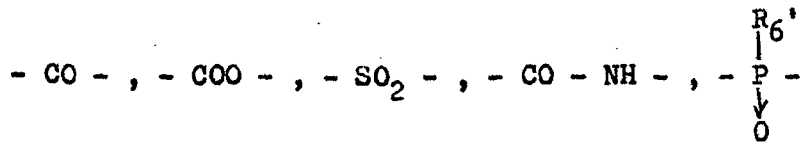


- 5 - c) un radical heterocíclico saturado o no que comprende 5 a 6 átomos en el ciclo y que contiene al menos uno de los átomos O, N y S.

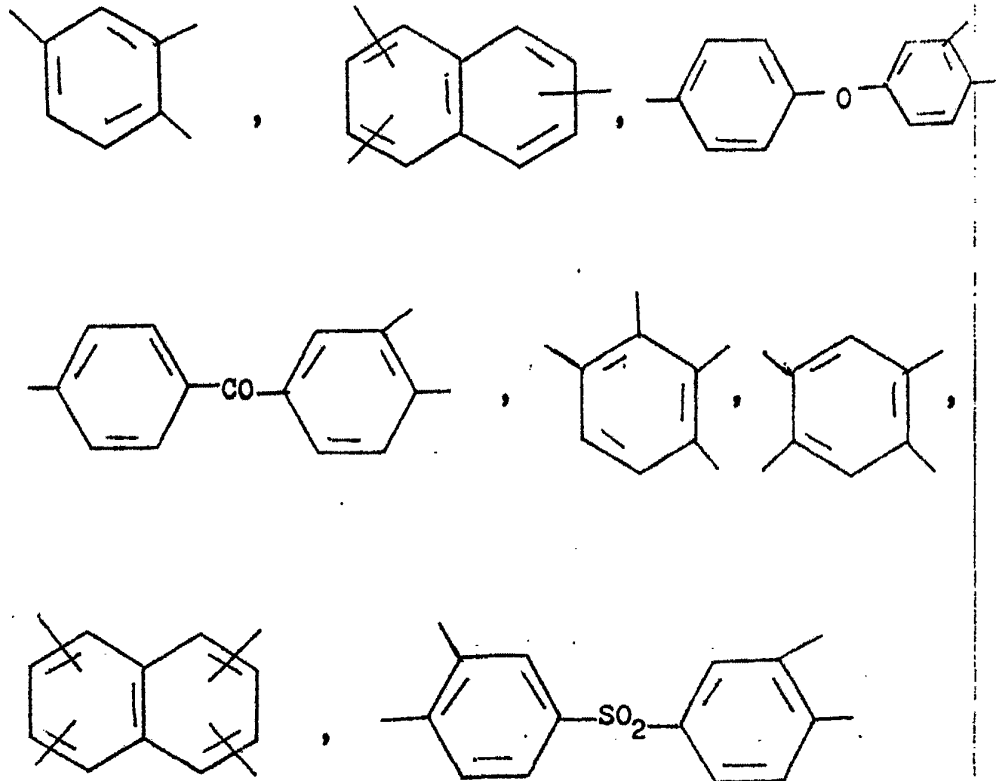
A título ilustrativo, pueden citarse los radicales heterocíclicos de fórmula:



- 10 - d) un radical hidrocarbonado aromático monocíclico o policíclico condensado o un radical aromático policíclico de varios sistemas cíclicos condensados o no, unidos entre sí por un enlace valencial o un agrupamiento alquileo o alquideno que posee de 1 a 4 átomos de carbono tales como los
15 radicales metileno, etileno, isopropileno, un átomo de oxígeno o uno de los agrupamientos siguientes:

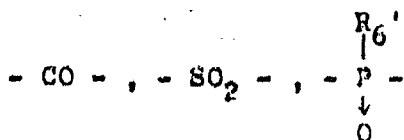


A título ilustrativo, R'' y R''' pueden representar uno de los radicales



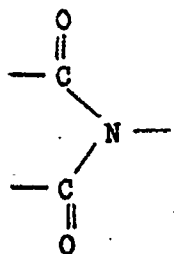
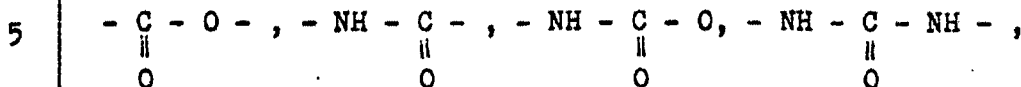
5

Con preferencia, R'' y R''' son radicales tri o tetravalentes que comprenden 1 ó 2 núcleos bencénicos unidos entre sí por un enlace valencial, un átomo de oxígeno, un radical metileno, isopropilideno, un agrupamiento:



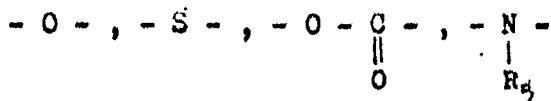
IX - FUNCIONES T Y T'

T y T' representan con preferencia una de las funciones siguientes:



Entre los compuestos de fórmula (I), se reivindican más particularmente aquellos para los cuales los diversos radicales de dicha fórmula poseen las significaciones siguientes:

- 10
- n, n' : un número entero igual a 1
 - R, R' : un agrupamiento alqueno lineal que posee de 2 a 6 átomos de carbono,
 - R₁, R₁' : un radical alquilo que posee de 1 a 5 átomos de carbono eventualmente sustituido por 1 a 4 átomos de
 - 15 cloro y/o de flúor, un radical fenilo.
 - R₂, R₂' : un agrupamiento metileno o etileno.
 - X, X' : uno de los agrupamientos siguientes:



representando R_5 un átomo de hidrógeno o un radical metilo, etilo,

β , β' : un átomo de oxígeno.

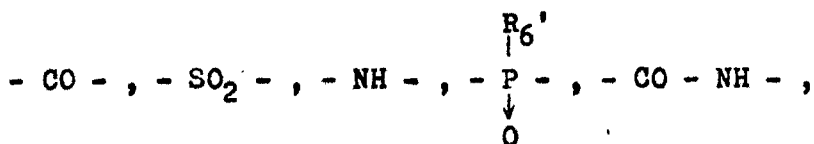
5 - G, G' : un radical alquileo o alquilideno que posee de 1 a 6 átomos de carbono, un radical ciclohexileno, un radical fenileno, tolileno, xilileno, un radical formado por dos grupos fenilenos unidos entre sí por un enlace valencial, un agrupamiento metileno, isopropilideno, un átomo de oxígeno,
10 no, un agrupamiento



15 - G_1 , G_1' : un radical bencenonitrilo-1,2,4 o un radical trivalente que comprende dos núcleos bencénicos unidos entre sí por un enlace valencial, un agrupamiento carbonilo, sulfona, metileno e isopropilideno.

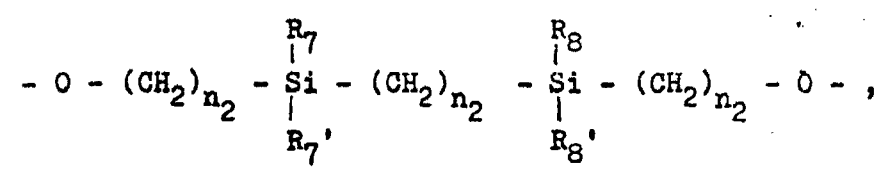
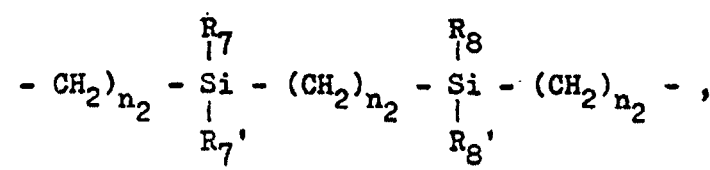
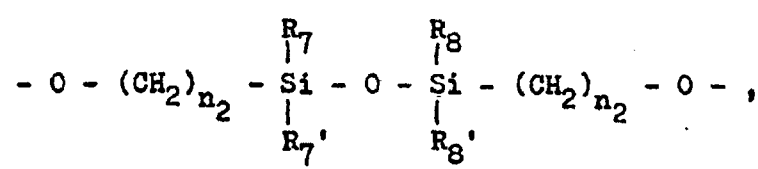
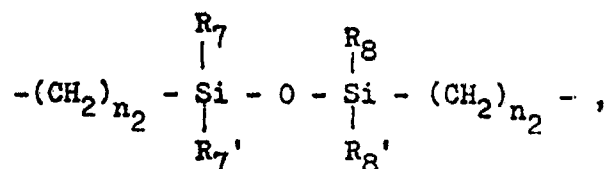
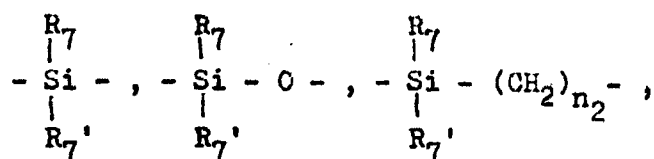
- R'' : un radical alquileo que posee de 1 a 8 átomos de carbono, un radical ciclohexileno, un radical fenileno, tolileno, xilileno, un radical piridileno.

20 - un radical divalente que comprende de 2 a 4 agrupamientos fenilenos unidos entre sí por un enlace valencial, un átomo de oxígeno, uno de los agrupamientos siguientes:



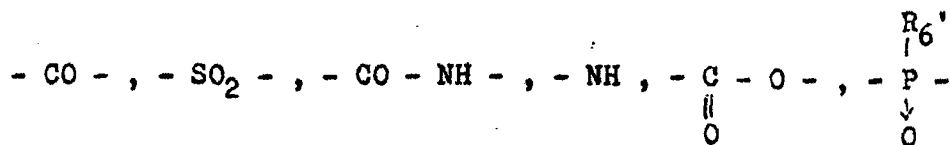
o también por un grupo alquileo o alquilideno que posee

de 1 a 4 átomos de carbono o también por un radical orgánico que contiene silicio tal como:

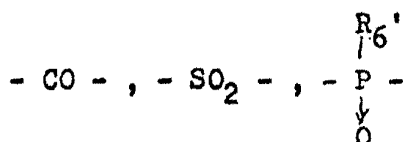


5 (representando n_2 un número entero de 1 a 3; designando $\text{R}_7, \text{R}_7', \text{R}_8, \text{R}_8'$ un radical metilo o fenilo).

- un radical divalente que comprende dos agrupamientos alquilenos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono unidos a un agrupamiento fenileno por un enlace valencial un átomo de oxígeno o uno de los agrupamientos:



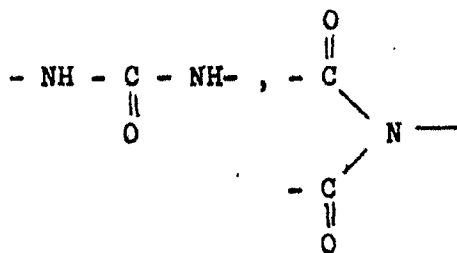
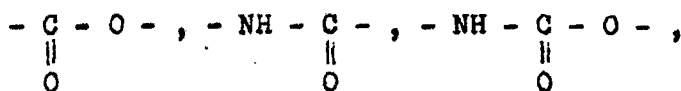
5 - R'', R''' : radicales tri o tetraivalentes que comprenden 1 ó 2 núcleos bencénicos unidos entre sí por un enlace valencial, un átomo de oxígeno un radical metileno, isopropilideno, un agrupamiento



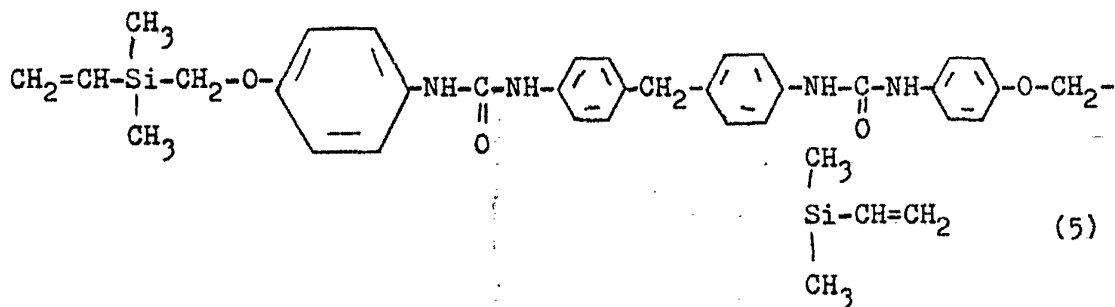
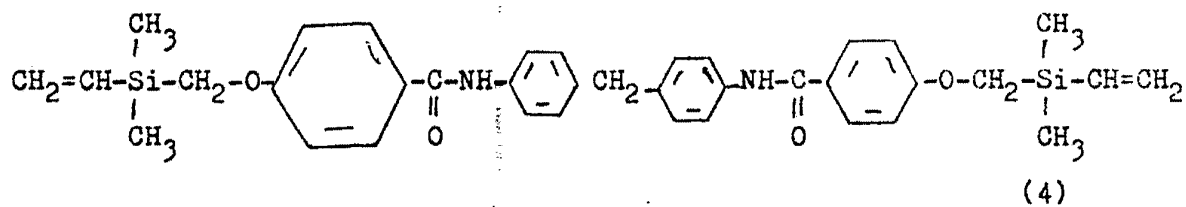
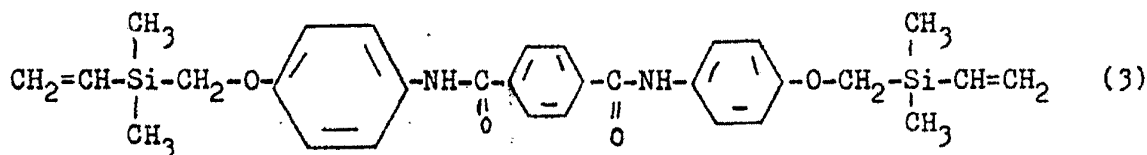
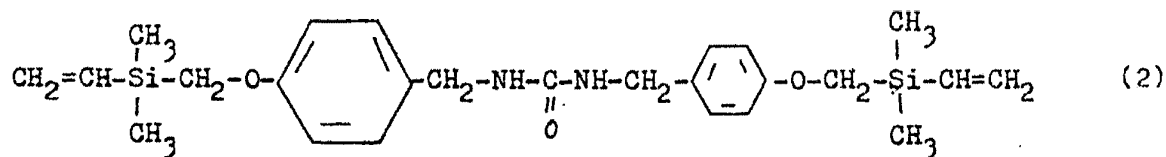
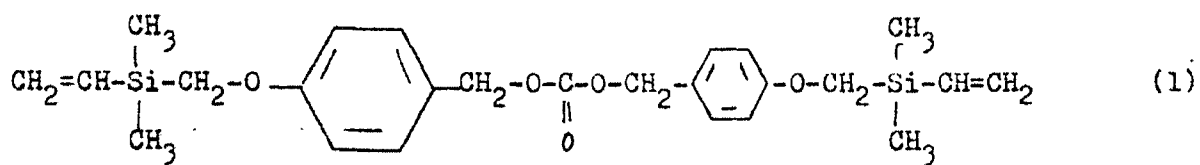
(R₆' posee la significación dada anteriormente)

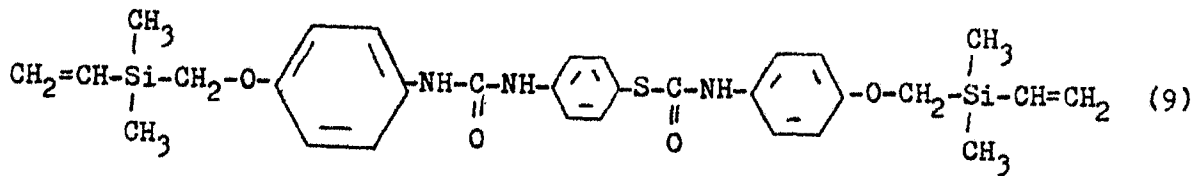
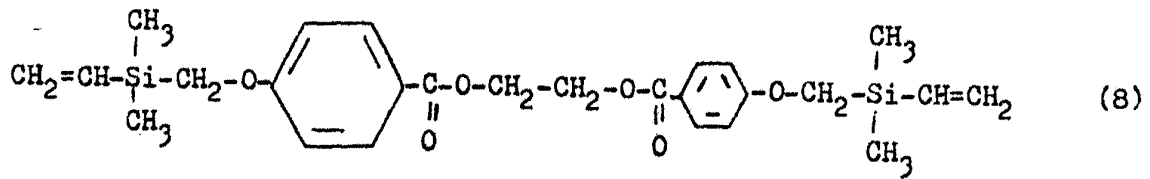
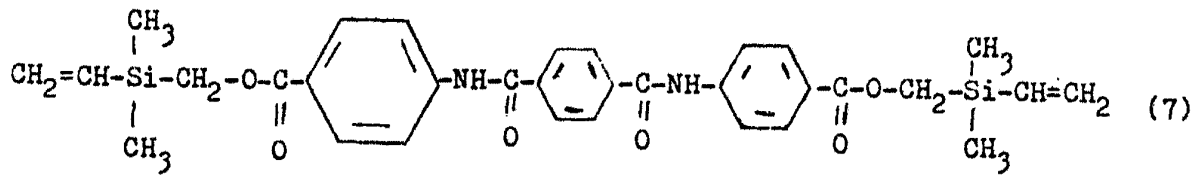
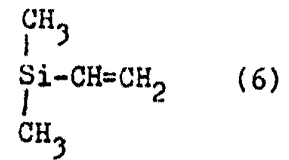
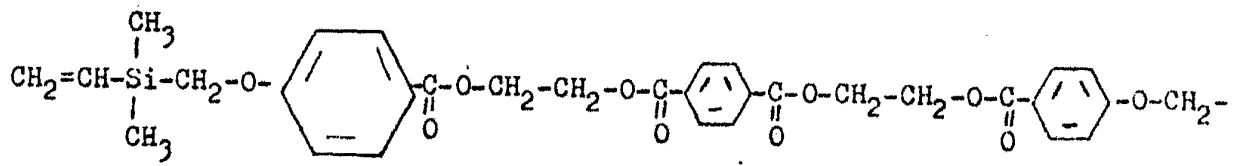
- R₃ : Este radical que interviene en las fórmulas VI y VII designa un átomo de hidrógeno o un agrupamiento metilo.

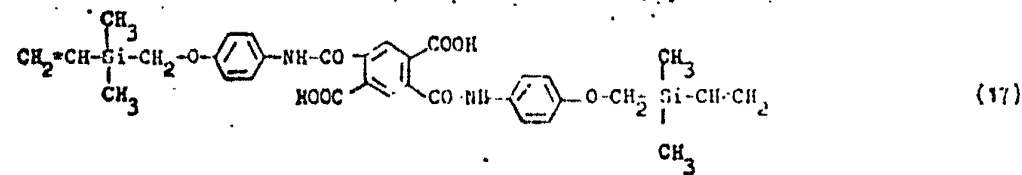
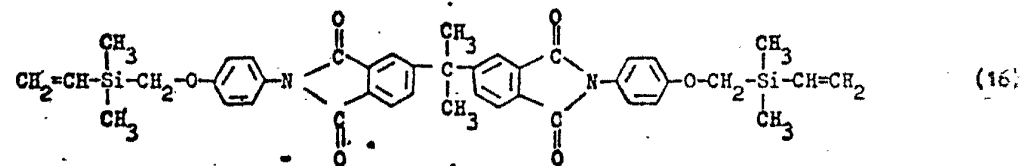
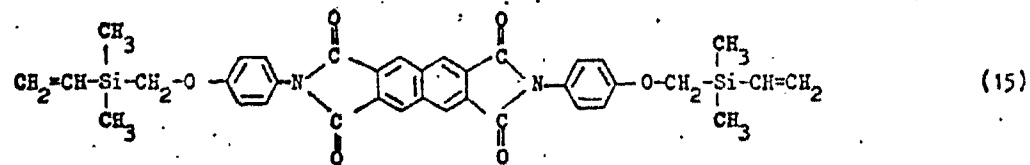
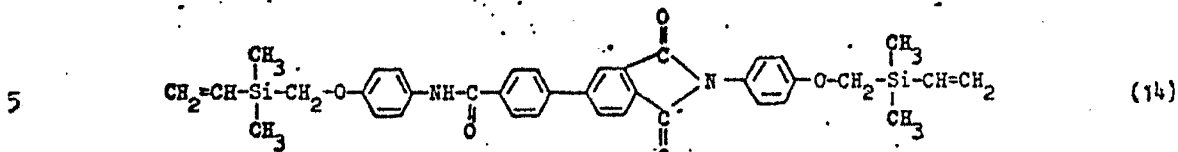
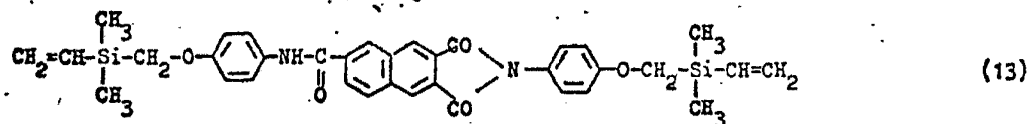
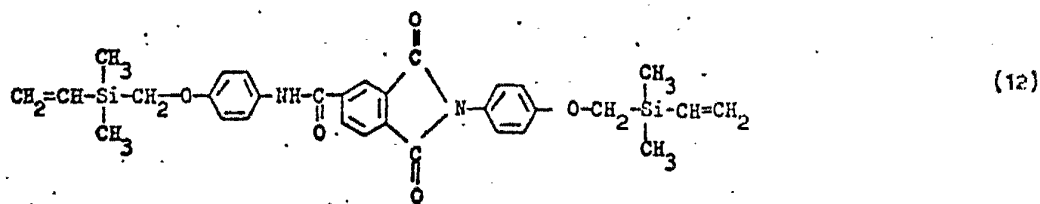
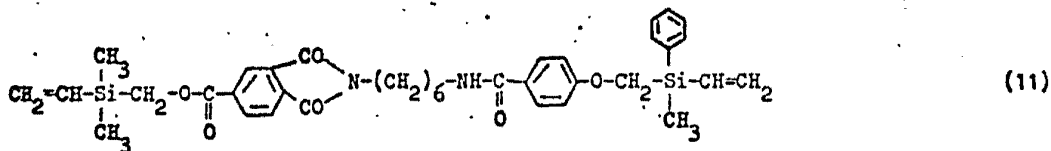
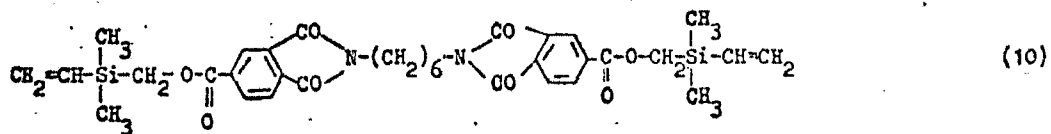
10 - T, T' : una de las funciones siguientes:



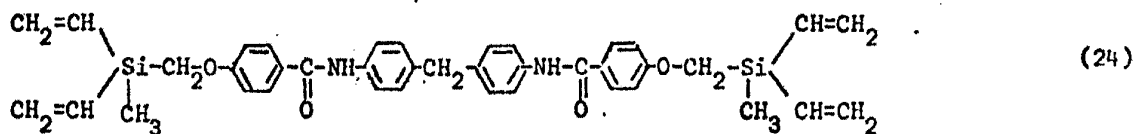
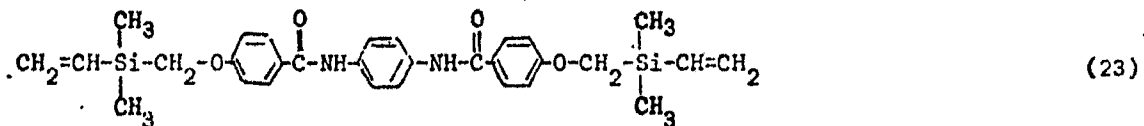
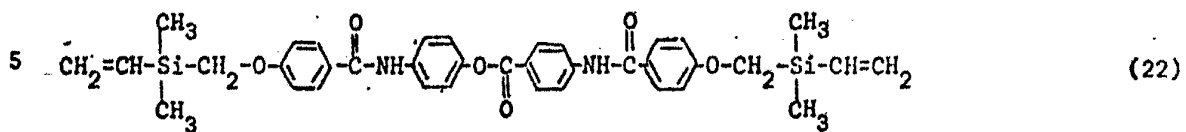
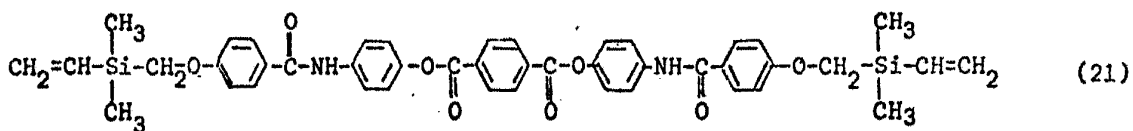
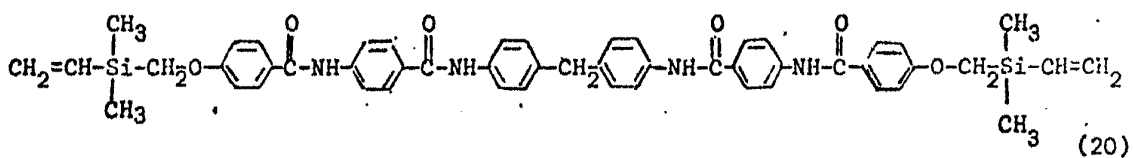
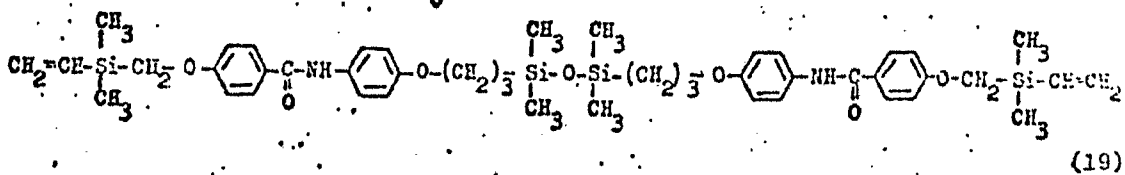
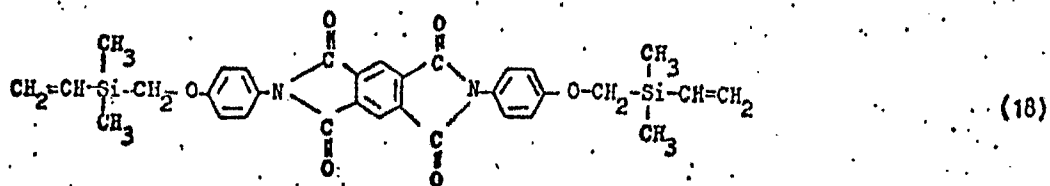
A título ilustrativo, citaremos los compuestos de fórmula (I) siguientes:







.../...



Pueden citarse evidentemente compuestos análogos a los compuestos (1) á (24) obtenidos reemplazando el agrupamiento vinilo por un agrupamiento alilo.

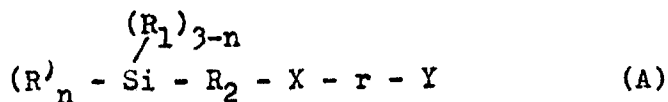
5 Los compuestos más particularmente interesantes son aquellos en los cuales los números n y n' son idénticos, los radicales y funciones R, R₁, R₂, R₃, X, G, G₁, β, T son respectivamente idénticos a R', R'₁, R'₂, R'₃, X', G', G'₁, β', T'.

10 Los compuestos preferentemente reivindicados son los de fórmula (3), (4), (5), (6), (7), (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24).

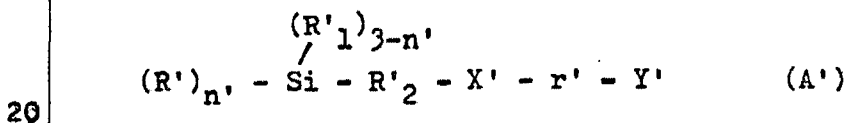
PREPARACION DE LOS COMPUESTOS SILICEOS POLIETILENICOS

15 Los compuestos que responden a la fórmula general (I) pueden obtenerse según un procedimiento que consiste en hacer reaccionar:

1º) Un compuesto organosilícico de fórmula (A)

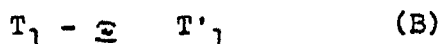


solo o asociado a un compuesto organosilícico de fórmula (A')



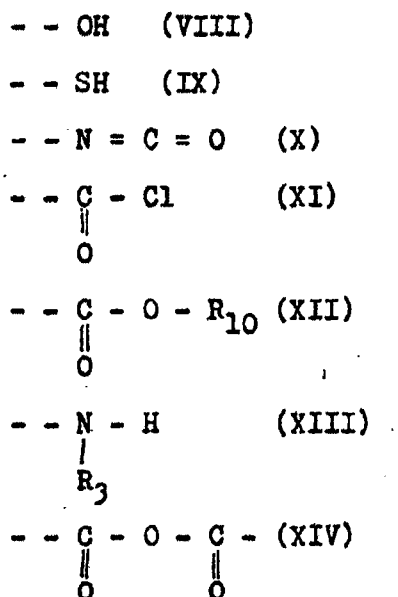
con

2º) Un compuesto denominado a continuación agente de fórmula (B)



En las fórmulas (A) y (A'), n, n', R, R', R₁, R'₁, R₂, R'₂, X, X', r, r' poseen las significaciones ya dadas para la fórmula (I).

5 Y e Y' idénticos o diferentes, representan uno de los agrupamientos funcionales siguientes:



10 R₃ posee la significación dada en las fórmulas (VI) y (VII). R₁₀ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono tales como los radicales metilo, etilo, propilo, R₁₀ representa con preferencia un grupo metilo.

r y r' representan:

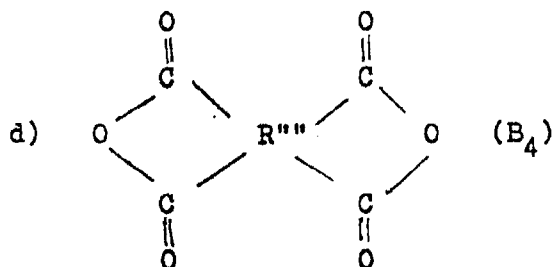
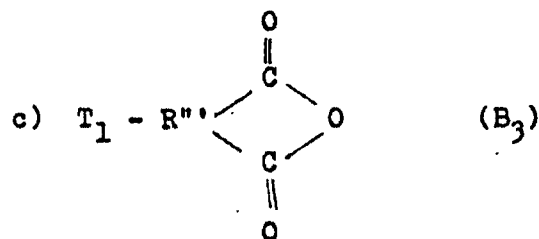
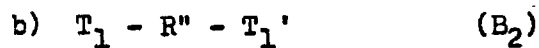
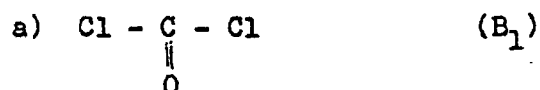
- 15 - G y G' cuando Y e Y' representan las funciones (VIII) a (XIII), y/o
- G₁ y G'₁ cuando Y e Y' representan la función (XIV).

En la fórmula (B), E representa un agrupamiento $\begin{array}{c} \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ o uno de los radicales R'', R''', y R'''' que poseen las significaciones ya dadas para las fórmulas (III), (IV), (V).

T_1 y T_1' idénticos o diferentes representan un átomo de cloro o una de las funciones definidas para Y e Y'.

5 E representa un agrupamiento carbonilo cuando T_1 y T_1' representan un átomo de cloro y un radical R''' , R''' en cuanto T_1 y T_1' representen una o dos funciones anhídridos.

Más precisamente, los compuestos de fórmula (B) responden a las fórmulas



10 El agente de acoplamiento puesto en juego en el curso de la síntesis del compuesto (I) puede comprender dos agrupamientos idénticos o diferentes T_1 y T_1' que no deben ser reactivos uno con respecto al otro en las condiciones funcionales de la síntesis de los compuestos de fórmula (I).

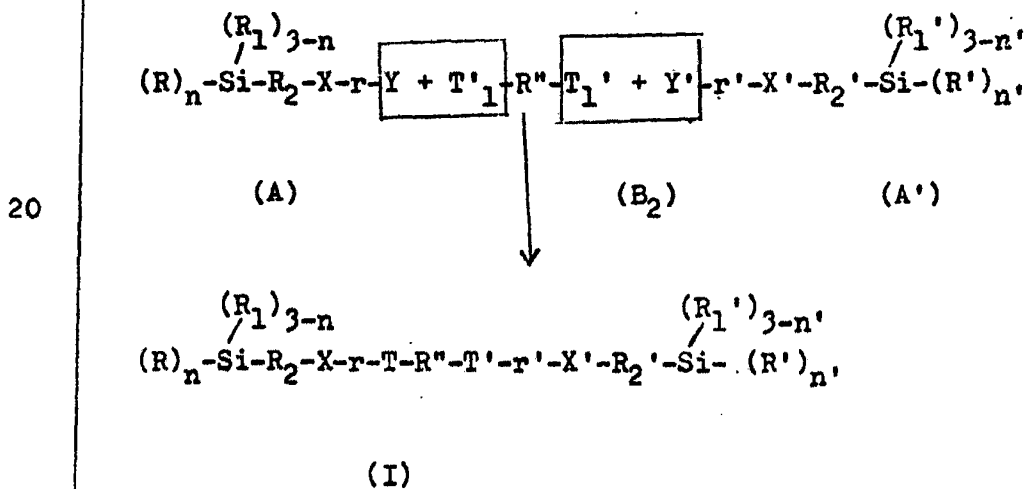
Los compuestos (B₂) y (B₃) se seleccionan de tal manera que los agrupamientos funcionales T₁ y/o T₁' puedan reaccionar con las funciones Y y/o Y' portadas por los compuestos (A) y/o (A').

5 Se seleccionan preferentemente funciones T₁ y T₁' idénticas cuando se pone en juego un agente de acoplamiento que responda a la fórmula (B₂).

10 Cuando se hace reacciones sobre el compuesto (B), dos compuestos (A) y (A') diferentes por su función Y e Y', estos últimos deben seleccionarse de tal forma que eviten, en las condiciones de la reacción, cualquier condensación entre sí.

15 La selección de los grupos T₁, T₁', Y e Y' se determina fácilmente por el técnico en la materia de acuerdo con la naturaleza de los compuestos silíceos y del agente de acoplamiento.

A título de ejemplo, la síntesis de los compuestos de fórmula (I) puede ilustrarse por uno de los esquemas reaccionales siguientes:



Así T y T', B y B' definidos anteriormente resultan de la reacción entre los agrupamientos Y, Y' y T₁, T₁'.

Las cantidades de reactivos que han de ponerse en juego dependen de la naturaleza de los reactivos presentes: pueden ser próximas a la estequiometría o apartarse de ella sin inconveniente.

Generalmente se hace reaccionar cuando menos dos moles de compuesto A (o un mol de cada compuesto A y A') con 1 mol de compuesto B.

Las reacciones de condensación del o de los compuestos organosilícicos y del compuesto (B) se efectúan según los procedimientos generales descritos en la literatura y bien conocidos para el técnico en la materia.

Los compuestos organosilícicos de fórmula (I) en la cual T y T' representan una función amida, se obtienen por condensación de un compuesto portador de una función cloruro de ácido y de un compuesto diaminado. La reacción se efectúa por regla general a una temperatura comprendida entre -20 y 200°C y con preferencia -10 y 100°C. Se introduce progresivamente uno de los reactivos en el medio reaccional que contiene el otro reactivo. Se opera en general en un medio disolvente adecuado constituido por ejemplo por acetona, dimetilacetamida, tetracloruro de carbono o sus mezclas, en presencia de aceptadores de ácido clorhídrico corrientes. Una vez completada la reacción se aíslan los compuestos (I) del medio reaccional por cualquier medio conocido.

Puede conducirse igualmente este tipo de condensación en la interfase de dos disolventes no miscibles que contengan cada uno de los reactivos y el aceptador de ácido

(N.O.V. SONNTAG - Chem.Rev 52, 268-294 (1953), J. ZABICKY - The Chemistry of Amides (1970) p. 73 (Interscience Publishers).

5 Los compuestos organosilícicos de fórmula (I), en la
cual T y T' son funciones ésteres, pueden prepararse bien
directamente por reacción de un compuesto de grupo ácido
carboxílico libre con un compuesto de grupo hidroxilo, o
bien por transesterificación en presencia de los cataliza-
dores corrientes. En este último caso, se utiliza con pre-
10 ferencia el éster metílico del compuesto ácido. Pueden ob-
tenerse igualmente estos compuestos (I) por reacción de los
anhídridos de ácidos o de los halogenuros de ácidos con los
compuestos hidroxilados correspondientes, eventualmente en
presencia de un aceptador de hidrácido (of - KIAK OTHMER
15 Encyclopedia of Chemical Technology - 2ème édition - , §
313 à 339, N.O.V. SONNTAG - Chem. Rev. 52, 312-321 (1953)).

 Los compuestos organosilícicos (I) de grupos imidas
se obtienen en forma conocida de por sí pero de un anhídri-
do de ácido con un compuesto de función amina primaria a
20 fin de dar directamente la imida correspondiente. Según
otro método igualmente conocido, puede formarse de modo in-
termedio la sal amónica correspondiente al diácido y a la
amina según los métodos corrientes y después provocar la
ciclización por caldeo de la sal con eliminación de agua.
25 Puede igualmente formarse de modo intermedio un amida-áci-
do que se deshidratará después por caldeo.

 En todos los casos, se seleccionará la temperatura
en función de los reactivos utilizados.

30 En general, esta temperatura está comprendida entre
50 y 200°C. La formación de las imidas puede conducirse

en el seno de los disolventes o diluyentes orgánicos inertes respecto de los reactivos.

5 Los compuestos organosilícicos (1) de agrupamientos úreas o uretanos se obtienen fácilmente a partir de reactivos que comprenden por una parte agrupamientos isocianatos y por otra parte agrupamientos aminas o hidroxilos, operando en las condiciones corrientes de reacción de los isocianatos con los compuestos de hidrógeno activo (Cf KIAK OTHMER - Encyclopedia of Chemical Technology 2ème édition - 21, 63 à 74). En general la temperatura de la reacción, variable según el compuesto de hidrógeno activo utilizado, se halla comprendida entre 0 y 100°C y más particularmente 0 y 50°C. La condensación puede conducirse en presencia de los catalizadores corrientes (aminas terciarias, halogenuros metálicos, cloruro de aluminio, cloruro de estaño, compuestos 15 organosilícicos, etc. La reacción puede conducirse en masa ó con preferencia en suspensión o en solución en un disolvente inerte respecto de los reactivos en particular respecto de los isocianatos. A este respecto, puede recurrirse por ejemplo a los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, aromáticos o a sus derivados clorados, o a éteres.

REACTIVOS UTILIZADOS

I - NATURALEZA DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO

25 A título ilustrativo, pueden citarse entre los agentes de acoplamiento (B), los compuestos siguientes que presentan dos agrupamientos funcionales idénticos o diferentes que responden:

1º) a la fórmula B₁

30 - el fosgeno.

2º) a la fórmula B₂

a) los ácidos dicarboxílicos y sus derivados (ésteres y cloruros de ácidos):

Como ejemplos de ácidos dicarboxílicos, pueden citarse particularmente:

- 5
- los ácidos alifáticos tales como:
- ácido oxálico
- ácido malónico
- ácido succínico
- 10 ácido glutárico
- ácido adípico
- ácido dimetil-2,4 adípico
- ácido pimélico
- ácido subérico
- 15 ácido acelaico
- ácido sebácico
- ácido dodecanodióico
- ácido fumárico
- ácido maléico
- 20 ácido metiliminodiacético
- ácido dimetilamino-3 hexanodióico
- Los ácidos cicloalcanos dicarboxílicos
- ácido ciclohexano dicarboxílico-1,4
- ácido dimetilamino-3 ciclopentano dicarboxílico-1,2
- 25 - los diácidos aromáticos
- ácido ftálico
- ácido isoftálico
- ácido tereftálico
- ácido fenilenodiacético
- 30 ácido naftalenodicarboxílico-1,5

ácido naftalenodicarboxílico-1,6
ácido difenildicarboxílico-4,4'
ácido difenildicarboxílico-3,3'
óxido de bis (hidroxicarbonil-4) fenilo
5 óxido de bis (hidroxicarbonil-3) fenilo
dihidroxicarbonil-4,4' difenilsulfona
dihidroxicarbonil-3,3' difenilsulfona

- los ácidos pirimidinas o imidazoles dicarboxílicos.

10 Pueden utilizarse igualmente como agente de acoplamiento los cloruros de ácidos y los ésteres con preferencia metílicos obtenidos a partir de tales compuestos dicarboxílicos.

Los diácidos utilizados con preferencia son los siguientes:

15 - ácido oxálico
- ácido succínico
ácido adípico
ácido fumárico
ácido isoftálico
20 ácido tereftálico
ácido naftaleno dicarboxílico-1,5
ácido difenilcarboxílico-4,4'
ácido difenilcarboxílico-3,3'
b) Las diaminas primarias y secundarias
25 hexametilendiamina
octametilendiamina
decametilendiamina
dimetil-2,5 heptametilendiamina
bis hexametenotriamina
30 dietilenotriamina

- tetraetilenopentamina
- bis (amino-4 ciclohexil) metano
- bis (amino-4 ciclohexil)-2,2 propano
- diamino-1,4 ciclohexano
- 5 m-fenilenodiamina
- p-fenilenodiamina
- m-xilenodiamina
- p-xililenodiamina
- bencidina
- 10 bis (amino-4 fenil) metano
- bis (amino-4 fenil)-2,2 propano
- óxido de diamino-4,4' fenilo
- sulfuro de diamino-4,4' fenilo
- diamino-4,4' difenilsulfona
- 15 diamino-4,4' benzofenona
- diamino-4,4' benzanilida
- diamino-4,4' benzoato de fenilo
- dicarboxi-3,3' bencidina
- bis (p-aminofenil)-1,1 ftalano
- 20 N, N' bis (p-aminobenzoil)diamino-4,4' difenilmetano
- bis p-(amino-4 fenoxicarbonil) benceno
- bis p-(amino-4 fenoxi) benceno
- diamino-1,5 naftaleno
- diamino-2,6 piridina
- 25 diamino-6,6' biperidilo-2,2'
- bis (m-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4
- bis (p-aminofenil)-2,5 oxadiazol-1,3,4
- bis (m-aminofenil)-2,5 tiazol (4,5d) tiazol
- di (m-aminofenil)-5,5' bis (oxadiazolilo-1,3,4) (2,2')
- 30 bis (p-aminofenil)-4,4 bitiazol-2,2'

- m-bis (p-aminofenil-4 tiazolil-2) benceno
bis (m-aminofenil)-2,2' bibenzimidazol-5,5'
diamino-3,5 triazol-1,2,4
bis (amino-4 fenil)-3,5 piridina
- 5 óxido de bis (amino-4 fenil) metilfosfina
óxido de bis (amino-4 fenil) fenilfosfina
N, N' bis (amino-4 fenil) metilamina
bis (metilamino-4 fenil) metano
óxido de bis (metilamino-4 fenilo)
- 10 bis (metilamino-4 fenil)-2,2 propano
bis (metilamino-3 fenil) sulfona
bis (metilamino)-1,3 benceno
bis (metilamino-4 ciclohexil) metano
N, N' dietilhexametenodiamina
- 15 bis (metilamino)-2,5 oxadiazol-1,3,4
bis (metilamino-3 propoxi)-1,2 etano
(metilamino-4 fenil) (amino-4' fenil) metano
óxido de metilamino-4 benceno y de amino-4' benceno
(metilamino-4 fenil) (amino-4' fenil) sulfona
- 20 metilamino-1 amino-4 benceno
metilamino-2 amino-4 tolueno
metilamino-2 amino-5 anisol
metilamino-3 propilamina
etoxi-2 metilamino-4 anilina
- 25 metilamino-3' benzoilamino-4 anilina
etilaminoetoxi-3 propilamina
etilaminoetilmercapto-3 propilamina
metilamino-6 hexilamina
(metilamino-4 ciclohexil) (amino-4' ciclohexil) metano
- 30 p-metilaminofenil-2 amino-5 oxidiazol-1,3,4

m-metilaminofenil-2 amino-5 benzoxazol
bis (p-aminofenoxi-3 propil)-1,3 tetrametildisiloxano
bis (p-aminofenoxi-2 etil)-1,3 tetrametildisiloxano
bis (p-aminofenoxi-2 etil, dimetilsilil)-1,2 etano
5 diamino-4,4' azobenceno

Las diaminas utilizadas preferentemente son las siguientes:

hexametenodiamina
bis (amino-4 ciclohexil)-2,2 propano
10 m-fenilenodiamina
p-fenilenodiamina
m-xilenodiamina
p-xilenodiamina
bis (amino-4 fenil) metano
15 óxido de diamino-4,4' fenilo
diamino-4,4' benzofenona
diamino-4,4' benzoato de fenilo
N, N' bis (p-aminobenzoil)diamino-4,4' difenilmetano
bis p- (amino-4 fenoxi) benceno
20 diamino-2,6 piridina
bis (p-aminofenil)-2,5 oxidiazol-1,3,4
bis (p-aminofenil)-4,4' bitiazol-2,2'
diamino-3,5 triazol-1,2,4
óxido de bis (amino-4 fenil)-1,3 metilfosfina
25 bis (p-aminofenoxi-2 etil)-1,3 tetrametildisiloxano
bis (p-aminofenoxi-2 etil, dimetilsilil)-1,2 etano
c) los diisocianatos
diisocianato-1,2 propano
diisocianato-1,2 butano
30 diisocianato-1,3 butano

- diisocianato-1,6 hexano
- diisocianato-1,3 benceno
- diisocianato-1,4 benceno
- diisocianato-2,4 tolueno
- 5 diisocianato-2,6 tolueno
- diisocianato-2,4 xileno
- diisocianato-2,6 xileno
- diisocianato-3,3' bifenilo
- diisocianato-4,4' bifenilo
- 10 diisocianato-3,3' difenilmetano
- diisocianato-4,4' difenilmetano
- diisocianato-4,4' dimetil-3,3' difenilo
- diisocianato-4,4' dimetil-3,3' difenilmetano
- diisocianato-4,4' difeniletano
- 15 diisocianato-3,3' difeniléter
- diisocianato-4,4' difeniléter
- diisocianato-3,3' difenilsulfona
- diisocianato-4,4' difenilsulfona
- diisocianato-3,3' benzofenona
- 20 diisocianato-4,4' benzofenona
- diisocianato-3,3' dicitclohexilmetano
- diisocianato-4,4' dicitclohexiletano
- diisocianato-1,5 naftaleno
- diisocianato-4,4' dicloro-3,3 bifenilo
- 25 diisocianato-4,4' dimetoxi-3,3' bifenilo

Los diisocianatos utilizados preferentemente son los siguientes:

- diisocianato-1,6 hexano
- diisocianato-2,4 tolueno
- 30 diisocianato-2,6 tolueno

- diisocianato-2,4 xileno
- diisocianato-4,4' bifenilo
- diisocianato-4,4' difenilmetano
- diisocianato-4,4' difeniléter
- 5 diisocianato-4,4' difenilsulfona
- diisocianato-4,4' benzofenona
- diisocianato-4,4' dicitclohexiletano
- diisocianato-1,5 naftaleno
- d) los dioles y difenoles:
- 10 etilenoglicol
- dietilenoglicol
- trietilenoglicol
- tetraetilenoglicol
- propanodiol-1,3
- 15 propanodiol-1,2
- butanodiol-1,4
- butanodiol-1,3
- pentanodiol-1,5
- pentanodiol-1,4
- 20 pentanodiol-1,3
- hexanodiol-1,6
- heptanodiol-1,7
- dimetil-2,2 propanodiol-1,3
- octanodiol-1,8
- 25 dodecanodiol-1,12
- tetradecanodiol-3,13
- etil-2 octanodiol-1,8
- etil-3 decanodiol-1,10
- dietil-3,6 octanodiol-1,8
- 30 dietil-4,7 decanodiol-2,9

	buteno diol-1,4
	penteno-2 diol-1,5
	hepteno-2 diol-1,7
	butino-2 diol-1,4
5	ciclohexanediol-1,4
	N-fenil dietanolamina
	sulfonil-2,2' dietanol
	sulfonil-4,4' dibutanol
	(sulfonil-bis (propil-3 sulfonil))-3,3' dipropanol
10	(p-fenileno dioxi)-2,2' dietanol
	(p-xileno dioxi)-3,3'dipropanol
	(p-fenileno disulfonil)-4,4' dibutanol
	(p-xileno disulfonil)-6,6' dihexanol
	(bifenileno-4,4' dioxi)-2,2' dietanol
15	bis (β hidroxietil)-1,4 ciclohexano
	bis (δ hidroxibutil)-1,4 ciclohexano
	bis (hidroximetil)-4,4' bifenilo
	bis (hidroximetil)-2,6 naftaleno
	bis (β -hidroxietil)-1,5 naftaleno
20	bis (β -hidroxietil)-1,4 benceno
	bis (γ hidroxipropil)-1,4 benceno
	alcohol (β hidroxietil)-2 bencilico
	tereftalato de etileno glicol
	hidroquinona
25	resorcina
	catecol
	p-xilenoglicol
	dihidroxi-1,4 naftaleno
	dihidroxi-1,5 naftaleno
30	dihidroxi-4,4' bifenilo

bis (hidroxi-4 fenil)metano
bis (hidroxi-4 fenil) metil-fenilmetano
bis-(hidroxi-4 fenil) sulfona
bis (hidroxi-4 fenil)-2,2 propano
5 bis (hidroxi-4 fenil)tolil metanos

Los dioles y difenoles utilizados preferentemente
son los siguientes:

etilenoglicol
propanodiol-1,3
10 butanodiol-1,4
pentanodiol-1,5
hexanodiol-1,6
heptanodiol-1,7
(p-fenileno disulfonil)-4,4' dibutanol
15 bis (δ hidroxibutil)-1,4 ciclohexano
bis (β hidroxietil)-1,4 benceno
hidroquinona
resorcina
dihidroxi-1,5 naftaleno
20 dihidroxi-4,4' bifenilo
bis (hidroxi-4 fenil) metano
bis (hidroxi-4 fenil) sulfona
d) los ditioles:
etano ditiol-1,2
25 propano ditiol-1,2
propano ditiol-1,3
hexano ditiol-1,6
buteno-2 ditiol-1,4
hexino-3 ditiol-1,6
30 p-fenileno ditiol

bis (α mercaptometil)-1,4 benceno
bis (β mercaptometil)-1,4 benceno
bis (γ mercaptometil)-1,4 benceno
dimercapto-1,5 naftaleno

5 Los ditiolos utilizados preferentemente son los siguientes:

hexano ditiol-1,6
p-fenilenoditiol
dimercapto-1,5 naftaleno

10 e) los agentes de acoplamiento de agrupamientos funcionales diferentes:

ácido (hidroxi-6) caproico
ácido (hidroxi-10) decanoico
ácido (hidroxi-12) steárico
15 ácido (amino-6) caproico
ácido (amino-9) nonanoico
ácido (amino-11) undecanoico
ácido (amino-12) steárico
etanolamina
20 amino-3 propanol
amino-4 butanol
amino-5 pentanol
amino-6 hexanol
amino-6 metil-5 hexanol-1
25 amino-10 decanol
p-aminofenil-4 ciclohexanol
p-hidroximetilbencilamina
hidroximetil-4 aminometil-1,4' bifenilo
alcohol (p-amino) fenetilico
30 N- β aminoetil, N- ω hidroxiexil anilina

amino-4 tiofenol

monotioetileno-glicol

Los compuestos utilizados preferentemente son los siguientes:

5 ácido (hidroxi-6) caproico

ácido (amino-6) caproico

etanolamina

p-aminofenil-4 ciclohexanol

3º) de la fórmula B₃

10 A título ilustrativo, pueden citarse los compuestos que presentan una función anhídrido y una función ácido:
anhídrido trimélico

anhídrido-2 : 3 del ácido naftalenotricarboxílico-2,3,6

anhídrido-1 : 2 del ácido naftalenotricarboxílico-1,2,5

15 anhídrido-3 : 4 del ácido difeniltricarboxílico-3,4,4'

anhídrido-3 : 4 del ácido difenilsulfonatricarboxílico-3,4,4'

anhídrido-3 : 4 del ácido difeniletettricarboxílico-3,4,4'

anhídrido-1 : 2 del ácido ciclopentadienotricarboxílico-1,2,4

anhídrido-3 : 4 del ácido benzofenonatricarboxílico-3,4,4'

20 Los compuestos utilizados preferentemente son los siguientes:

anhídrido trimélico

anhídrido-1 : 2 del ácido naftalenotricarboxílico-1,2,5

anhídrido-3 : 4 del ácido difenilsulfonatricarboxílico-3,4,4'

25 anhídrido-3 : 4 del ácido difeniletettricarboxílico-3,4,4'

anhídrido-3 : 4 del ácido benzofenonatricarboxílico-3,4,4'

4º) de la fórmula B₄

Entre los dianhidridos utilizables, pueden citarse a título de ejemplo los dianhidridos siguientes:

30 dianhidrido del ácido etilenotetracarboxílico

- dianhídrido del ácido metanotetracarboxílico
- del ácido butanotetracarboxílico-1:2, 3:4
- del ácido pentanotetracarboxílico-1:2, 4:5
- del ácido piromelico
- 5 del ácido bencenotetracarboxílico-1:6, 2:3
- del ácido difeniltetracarboxílico-2:3, 2':3'
- del ácido difeniltetracarboxílico-3:4, 3':4'
- del ácido difenilmetanotetracarboxílico-3:4, 3':4'
- 10 del ácido difenil-2,2 propanotetracarboxílico-3:4, 3':4'
- del ácido difenilsulfonatetracarboxílico-3:4, 3':4'
- del ácido difeniletertetracarboxílico-3:4, 3':4'
- 15 del ácido benzofenonatetracarboxílico-3:4, 3':4'
- del ácido naftalenotetracarboxílico-2:3, 6:7
- del ácido naftalenotetracarboxílico-1:2, 5:6
- del ácido naftalenotetracarboxílico-1:2, 4:5
- del ácido naftalenotetracarboxílico-1:8, 4:5
- 20 del ácido decahidronaftalenotetracarboxílico-1:8, 4:5
- del ácido dimetil-4,8 hexahidronaftaleno-1,2,3, 5,6,7 tetracarboxílico-1:2, 5:6
- del ácido dicloro-2,6 naftalenotetracarboxílico-1:8, 4:5
- 25 del ácido dicloro-2,7 naftalenotetracarboxílico-1:8, 4:5
- del ácido tetracloro-2,3,6,7 naftalenotetracarboxílico-1:8, 4:5
- 30 del ácido fenantrenotetracarboxílico-1:10, 8:9

del ácido perilenotetracarboxílico-3:4, 9:10
del ácido ciclopentanotetracarboxílico-1:2, 3:4
del ácido ciclohexanotetracarboxílico-1:2, 4:5
del ácido pirrolidinotetracarboxílico-2:3, 4:5
5 del ácido pirazinatetracarboxílico-2:3, 5:6
del ácido tiofenotetracarboxílico-2:3, 4:5
del ácido ciclopentadieniltetracarboxílico
del ácido azoxibencenotetracarboxílico-3:4, 3':4'
del ácido azobencenotetracarboxílico-3:4, 3':4'

10 Los dianhídridos utilizados preferentemente son los siguientes:

- el dianhídrido del ácido etilenotetracarboxílico
 - del ácido piromelico
 - del ácido difeniltetracarboxílico-2:3, 2':3'
 - 15 del ácido difenil-2,2 propano tetracarboxílico-3:4, 3':4'
 - del ácido difenilsulfonatetetracarboxílico-3:4, 3':4'
 - del ácido difeniletertetracarboxílico-3:4, 3':4'
 - 20 del ácido benzofenonatetetracarboxílico-3:4, 3':4'
 - del ácido naftalenotetracarboxílico-2:3, 6:7
 - 25 del ácido ciclopentanotetracarboxílico-1:2, 3:4

II NATURALEZA Y PREPARACION DE LOS COMPUESTOS ORGANOSILICICOS (A) (A')

1º) Naturaleza de los compuestos organosilicicos (A) (A')

30 A título ilustrativo, pueden citarse los compuestos

siguientes:

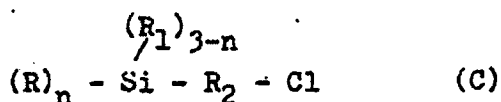
- amino-1, (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
hidroxi-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
mercapto-1, (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
5 carboxi-1, (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
cloruro del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 benzoico
metoxicarbonil-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
isocianato-1, (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno
amino-1, (vinildimetilsilil-2, etoxi)-4 benceno
10 hidroxi-1, (vinildimetilsilil-2 etoxi)-4 benceno
amino-1, (vinildimetilsilil-3 propoxi)-4 benceno
mercapto, (vinildimetilsilil-3 propoxi)-4 benceno
amino-1, (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno
carboxi-1 (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno
15 amino-1, (vinildimetilsililmetiltio)-4 benceno
etoxicarbonil-1, (vinildimetilsililmetiltio)-4 benceno
etoxicarbonil-1, (vinildimetilsililmetiltiocarbonil)-4 benceno
ceno
etoxicarbonil-1, (vinildimetilsililmetiltio, tiocarbonil)-4
20 benceno
vinildimetilsililmetoxi-4 amino-4' difenilmetano
vinildimetilsililmetoxi-4, clorocarbonil-4' difenilmetano
vinildimetilsililmetoxi-4, amino-4' difeniléter
vinildimetilsililmetoxi-4, metoxicarbonil-4' difeniléter
25 vinildimetilsililmetoxi-4, amino-4' difenilsulfona
vinildimetilsililmetoxi-4, amino-4' bifenilo
vinildimetilsililmetoxi-4, hidroxi-4' bifenilo
vinildimetilsililmetoxi-4, clorocarbonil-4' bifenilo
amino-1, (alilmetilsililmetoxi)-4 benceno
30 amino-1, ((buteno-i ilo), dimetilsililmetoxi)-4 benceno

- amino-1, (metildivinilsililmetoxi)-4 benceno
- amino-1, ((triclora-1,2,2 vinilo)dimetilsililmetoxi)-4 benceno
- 5 amino-1, (vinildifenilsililmetoxi)-4 benceno
- amino-1, (vinil bis (dicloro-3,4 fenil)sililmetoxi)-4 benceno
- amino-1, (metilfenilvinilsililmetoxi)-4 benceno
- amino-1, (metil, γ -cianopropilvinilsililmetoxi)-4 benceno
- N-p-aminofenil, N-vinildimetilsililmetil, metilamina
- 10 N-p-etoxicarbonilfenil, N-vinildimetilsililmetil, metilamina
- éster etílico del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 butanoico
- vinildimetilsililmetoxi-4 butilamina
- 15 amino-3, (vinildimetilsililmetoxi)-5 piridina
- etoxicarbonil-3 (vinildimetilsililmetoxi)-5 piridina
- amino-1, ((dimetilvinilsiloxi)dimetilsililmetoxi)-4 benceno
- aminometil-1, vinildimetilsililmetoxi-4 benceno
- hidroximetil-1, vinildimetilsililmetoxi-4 benceno
- 20 éster etílico del ácido (vinildimetilsililmetil)-2 tioglicólico
- amino-1, (metil, γ -trifluoropropilvinilsililmetoxi)-4 benceno
- anhídrido del ácido (vinildimetilsililmetoxi)-4 ftálico
- 25 2º Preparación de los compuestos organosilícicos (A)
y (A')
- Los procedimientos de obtención de los compuestos (A) y (A') son idénticos. Con el fin de simplificar la exposición no se hará referencia más que el compuesto (A) pero en el entendido, todos los principios definidos para (A)
- 30

son válidos para (A').

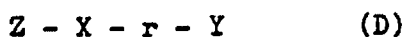
Los compuestos organosilícicos (A) pueden obtenerse según el procedimiento que consiste en hacer reaccionar:

5 a) un compuesto organosilícico (C) que comprende un agrupamiento cloroalquilo y que tiene por fórmula (C)



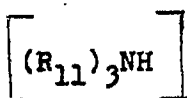
con

b) un compuesto de fórmula (D).



10 En las fórmulas (C) y (D), R, R₁, R₂, n, X, r e Y poseen las significaciones ya dadas

Z representa un átomo de hidrógeno, un metal alcalino o un agrupamiento amonio de fórmula:



15 Representando R₁₁ un agrupamiento alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono tales como los agrupamientos metilo, etilo, isobutilo.

Cuando X representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un agrupamiento carboxilato o tiocarboxilato, Z es preferentemente un átomo de sodio o de potasio o de litio, o también un agrupamiento amonio $\left[(R_{11})_3NH \right]$. Por comodidad las sales alcalinas y las sales de aminas terciarias de los ácidos o de los fenoles han sido representados por una fórmula que utiliza enlaces covalentes. Innecesario es decir que estos compuestos pueden utilizarse en for-

25

ma iónica.

Quando X representa un agrupamiento - N - , Z es
R₁₁

preferentemente igual a H.

5 Como acaba de verse, el procedimiento según la invención consiste en hacer reaccionar por puesta en contacto un compuesto organosilícico de agrupamiento cloroalquilo, con un compuesto tal como fenato, carboxilato, tiocarboxilato, tiolato o amina. El compuesto aminado puede utilizarse eventualmente en forma de su clorhidrato.

10

El agrupamiento Y es un agrupamiento inerte en el marco de la condensación, y no debe ser susceptible de reaccionar con el agrupamiento cloroalquilo del derivado silíceo o con el agrupamiento Z - X -

15

La naturaleza de los radicales Y es deducida fácilmente por el técnico en la materia a partir de la naturaleza de los compuestos (C) y (D).

20

Pueden obtenerse pues los compuestos (A) por condensación de los compuestos organosilícicos de agrupamientos cloroalquilos (C) y de los compuestos Z - X - r-(D) pero pueden obtenerse evidentemente tales compuestos (A) por condensación de los compuestos organosilícicos (C) y de los compuestos Z - X - r - Y₁ (D₁) en los cuales Y₁ es fácilmente transformable en Y por una etapa suplementaria que sucede a la condensación.

25

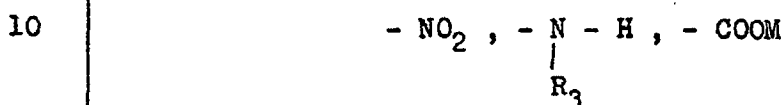
30

A título de ejemplos, pueden transformarse según los métodos clásicos de la química orgánica, los derivados nitrados (D₁) en derivados aminos (D) o isocianatos correspondientes (D), los derivados metálicos de los compuestos hidroxilados o mercaptanos en alcoholes y tioles, los de-

rivados cianos en aminas, los aldeidos en alcoholes, las sales metálicas de los ácidos carboxílicos en función ácido, éster o cloruro de ácido.

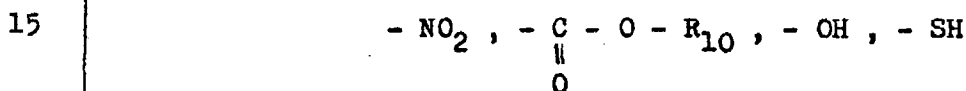
5 La función Y_1 se selecciona en función de la naturaleza de los compuestos (C) y (D).

A título indicativo, cuando Z - X representa un agrupamiento que contiene un átomo de metal alcalino o un agrupamiento amonio cuaternario, Y o Y_1 puede ser uno de los agrupamientos funcionales siguientes:



(representando M un átomo de sodio, de potasio o de litio).

Quando Z - X representa un grupo amino, el agrupamiento Y o Y_1 puede ser:



20 Los compuestos organosilícicos (C) pueden obtenerse según los métodos generales de obtención de derivados organosilícicos de agrupamientos cloroalquilos. Se preparan habitualmente a este efecto cloroalquiclorosilanos que se transforman por síntesis magnésica en los compuestos etilénicos correspondientes. Estos métodos se describen por ejemplo en el tratado de Eaborn : Organosilicons compounds p. 379-381 (1960).

25 A título puramente ilustrativo pueden citarse entre los compuestos organosilícicos (C) los compuestos siguientes:

vinildimetilclorometilsilano
alildimetilclorometilsilano
30 metildivinilclorometilsilano

vinildifenilclorometilsilano

alildifenilclorometilsilano

vinildimetil-n cloroetilsilano

vinildimetil, n-cloropropilsilano

5 buteno-1 il dimetilclorometilsilano

triclora-1,2, vinilo, dimetilclorometilsilano

vinilmetilfenilclorometilsilano

γ-cianopropil, vinilmetilclorometilsilano

tetrametil-1,1,3,3, vinil-3, clorometil-1 disiloxano

10 Los compuestos de fórmula (D o D₁) pueden ser compues-
tos aminados tales como: p-etoxicarbonilfenil metilamina,
p-nitrofenilmetilamina, N-metil, amino-4, nitro-4'difenil-
metano; o también sales alcalinas, o sales de aminas ter-
ciarias de ácidos carboxílicos o tiocarboxílicos tales co-
15 mo: monoéster etílico del ácido tereftálico, monoéster me-
tílico del bis(hidroxicarbonil)-4,4' difenilmetano, ácido
p- o m- nitrobenzoico, ácido p-nitrotiobenzoico.

20 Estos compuestos (D o D₁) pueden igualmente ser al-
coholatos o tiolatos alcalinos tales como las sales de los
compuestos siguientes: p-hidroxinitrobenzono; hidroxil-4,
nitro-4'difenilmetano, hidroxil-4, nitro-4'difeniléter, mer-
capto-4 benzoate de etilo, mercapto-4, nitrobenzono, mer-
capto-4, aminobenzono; el éster etílico del ácido tioglicó-
lico, y el éster metílico del ácido hidroxil-4 butanoico.

25 Las reacciones de condensación del compuesto orga-
nosilícico (C) y del compuesto (D o D₁) se efectúan según
los procedimientos generales descritos en la literatura y
que se refieren a las reacciones de sustitución nucleofíli-
ca que utiliza un compuesto organosilícico de agrupamiento
30 cloroalquilo (Eaborn: organosilicons compounds p. 393, 411,

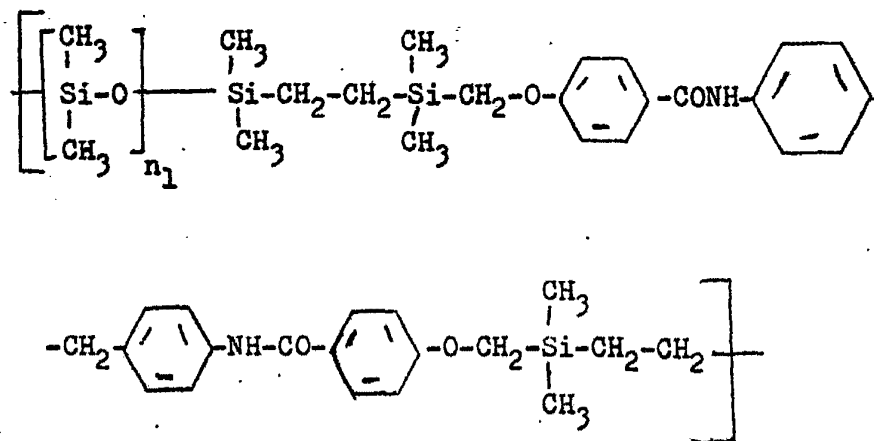
412, 413 (1960) y patentes americanas 2.783,262, 2.783.263, 2.833.802).

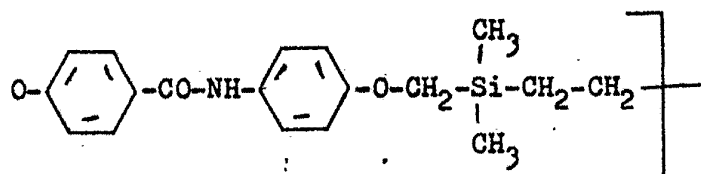
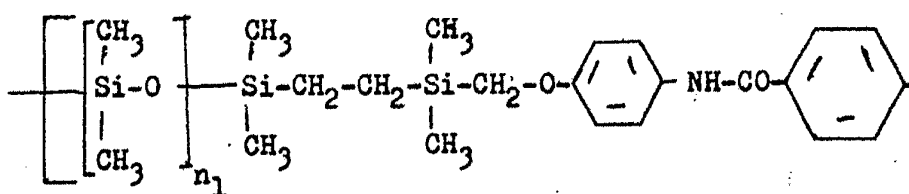
5 La reacción de condensación se efectúa por regla general a una temperatura comprendida entre 0 y 150°C y con preferencia entre 20 y 100°C introduciendo progresivamente uno de los reactivos en el medio reaccional que contiene el otro reactivo. Y se opera en general en medio disolvente constituido por los alcoholes tales como metanol o etanol, disolventes polares apróticos, tal como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, hexametilfosfortriamida, o también los éteres orgánicos tales como el éter metílico del diglicol. Una vez terminada la reacción, se aislan los compuestos (A) del medio reaccional por cualquier medio conocido como por ejemplo por destilación o cristalización fraccionada.

10 UTILIZACION DE LOS PRODUCTOS DE LA INVENCION

Los compuestos organosilicicos insaturados (I) son productos muy interesantes en química organosilícica.

20 Por adición de un α , ω dihidrogenopolidimetilsiloxano proporcionan copolimeros bloque tales como los que poseen los motivos recurrentes siguientes:





Estos copolímeros de bloque son elastómeros siliconas termoplásticos, fusibles. Pueden reemplazar ventajosamente en muchas aplicaciones, los elastómeros siliconas habituales en virtud de su mayor facilidad de utilización, debido a su carácter termoplástico.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

Ejemplo 1

1º) Preparación del compuesto (3)

En un matraz de tres conductos de 250 cm³ provisto de una agitación mecánica un refrigerante ascendente, una ampolla de colada y un termómetro, manteniéndose el conjunto bajo atmósfera de nitrógeno seco, se carga 10,35 g de amino-1 (vinildimetil-sililmetoxi)-4 benceno, 5,05 g de trietilamina y 50 cm³ de tetracloruro de carbono.

El medio reaccional, bajo agitación, se enfría a -4°C. Se introduce en la ampolla de colada una solución de 5,22 g. de cloruro de tereftalilo en 17 cm³ de acetona que se vacía a continuación regularmente durante 27 mn. Durante la adición, se mantiene la temperatura entre -4 y + 2°C. Se deja todavía el medio reaccional bajo fuerte agitación durante 1 H 30.

A continuación, se vierte la masa reaccional en 100 cm³ de agua : se escurre el precipitado formado, se lava por 4 veces 40 cm³ de una mezcla agua/acetona, se escurre de nuevo y después se seca a 110°C bajo presión reducida (5mm de Hg).

Se recoge así 12,90 g de un producto cuyo punto de fusión (Kofler) es de 315°C.

Se efectúan sobre el producto aislado, los análisis siguientes:

- análisis centesimal:

C % = 66,09

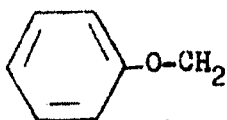
H % = 6,53

N % = 5,06

5 - espectro RMN = la relación de los protones del grupo vinilo y de los protones aromáticos es conforme a la teoría.

- espectro IR = se observa las diferentes bandas de absorción siguientes:

Si-CH = CH ₂	1010 y 950 cm ⁻¹
Si-CH ₃	1250 - 830 cm ⁻¹
NH	3280 cm ⁻¹
CO	1640 cm ⁻¹



1230 y 1110 cm⁻¹

15 2º) Preparación del amino-1 (vinildimetilsililmetoxi)

-4 benceno (a)

El reactivo de partida se sintetiza de la manera siguiente.

20 Se disuelve 64,4 g de p-nitrofenato sódico en 203 g de N-metilpirrodilona y se introduce esta solución en un matraz. Tras caldeo a 90º se cuele en 13 mn. 53,8 g de dimetilvinilclorometilsilano y se agrega 10 cm³ de N-metilpirrolidona. Se mantiene la mezcla reaccional aproximadamente a 100ºC durante 20 horas, se filtra el cloruro sódico y destila la N-metilpirrolidona bajo presión reducida.

25 Se disuelve la masa reaccional residual en éter y se lava la solución etérea por una solución acuosa de carbonato y de sosa. Tras destilación del éter se obtienen 91 g de un producto amarillo que cristaliza a 34º. El análisis cen-

30 tesimal y el análisis infrarrojo muestran que se trata del

nitro-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno.

Se prepara otra cantidad de este último compuesto según la misma forma de operación. Se realiza después la reducción del derivado nitrado.

5 Se introduce en un matraz 775 g de cloruro estannoso, 700 g de ácido clorhídrico ($d = 1,19$), y después se cuele entre 30 y 45° en 50 mn una solución de nitro-1 (vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno que contiene 118,5 g de derivado nitrado y 150 cm³ de etanol.

10 Se mantiene la masa reaccional durante 2 horas a 45°. Tras enfriamiento se filtra el tetracloruro de estaño, se lava con agua, se neutraliza con ayuda de una solución de sosa concentrada y se filtra el precipitado formado. Este precipitado se disuelve en un exceso de sosa.

15 Tras extracción al éter y eliminación del éter por evaporación, se obtiene tras rectificación una fracción Eb_{0,8} : 115-117° de 79,8 g de amino-1 (vinildimetil-sililmetoxi)-4 benceno.

Ejemplo 2

20 1°) Preparación del compuesto (4)

En un matraz de tres conductos de 500 cm³ equipado como en el ejemplo 1, se carga 66,5 g de diamino-4,4' difenilmetano en solución en 350 ml. de cloroformo anhidro y 74 g de trietilamina.

25 Se enfría la mezcla reaccional, con agitación, a 0°C. Se vacía en una hora 30 mn. 168 g de cloruro de ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzoico. Durante la adición, se mantiene la temperatura a 0 ± 1°C.

30 La solución se cuele entonces bajo agitación en 400 cm³ de agua. Se separa la capa orgánica que se lava por

3 veces 200 cm³ de agua, se seca en sulfato magnésico anhidro y después se evapora a peso constante.

Se obtiene 219 g de un producto bruto que se trata por 10 g de negro carbón y se recristaliza en 500 cm³ de etanol absoluto.

Se aísla así 171 g de N,N'-bis (p-(vinildimetilsililmetoxi) benzóil) diamino-4,4' difenilmetano cuyo punto de fusión es de 154°C.

Se efectúan sobre el producto aislado, los análisis siguientes:

- análisis centesimal:

C % 69,90

H % 6,76

N % 4,58

Si % 8,75

- espectro RMN = de acuerdo con la fórmula (4).

- dosificación de las funciones aminadas libres = esta dosificación se muestra negativa.

2º) Preparación del cloruro del ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzoico (b)

En un matraz se introducen 760 g de p-hidroxibenzoato de metilo, 850 cm³ de N-metilpirrolidona y se cuele entre 82 y 100° en 2 H 20 mn. una solución metálica de metilato sódico preparada a partir de 960 g de metanol y de 115 g de sodio. Se elimina después por destilación el metanol y se cuele entre 108 y 128° en 1 H 5 mn. 672 g de vinildimetilclorometilsilano.

Tras destilación de la N-metilpirrolidona, se recupera el resto de destilación con 2000 cm³ de ciclohexano, se lava con agua y se rectifica el metoxicarbonil-1 (dimetil-

vinilsililmetoxi)-4 benceno. Se obtiene así 1136 g de una fracción $Eb_{0,1}$: 110-113° cuyo punto de fusión es de 25,5°.

5 Por tratamiento del metoxicarbonil-1 (dimetilvinil-sililmetoxi)-4 benceno con ayuda de una solución de sosa que contiene 100 g de sosa, 250 g de agua y 1000 cm³ de metanol, se prepara la sal sódica del ácido p-(dimetilvinil-sililmetoxi)benzoico,

10 Tras acidificación de una solución que contiene la sal sódica del ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi)benzoico, se aisla tras filtración un producto blanco que funde a 118° y que corresponde al ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi) benzoico.

15 Se introduce en un matraz 354 g del ácido previamente preparado y se cuele en 40 mn, entre 28 y 29°. 357 g de cloruro de tionilo. La masa reaccional se caldea a continuación y se mantiene una hora a 102°. Se obtiene por rectificación una fracción $Eb_{0,1}$: 126-127° de 344 g que corresponde al cloruro del ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi) benzoico.

20 Ejemplo 3

Preparación de los compuestos (17) y (18)

25 En un matraz de tres conductos de 500 cm³ equipado como en el ejemplo 1, se carga 41,4 g de amino-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno preparado según el modo operativo descrito en el ejemplo 1 y 100 cm³ de dimetilformamida que contiene 0,02% de agua.

Se caldea el medio reaccional, con agitación a 60°C y se agrega progresivamente en 20 mn, 21,8 g de anhídrido piromélico, por pequeñas fracciones de 3 g.

30 Se obtiene una solución límpida amarilla del compues-

to (17).

5 Se mantiene la agitación y el caldeo a 60°C durante otra hora y se agrega en 5 mn. 30,6 g de anhídrido acético y después se cuele en 5 mn, 6,2 cm³ de piridina. Cuando termina la adición de la piridina, se forma un precipitado amarillo. Se prolonga el caldeo durante 1 h. 45 mn. manteniéndose la temperatura entre 60 y 70°C.

10 Tras el enfriamiento, se filtra el precipitado formado y se lava por 4 veces 40 cm³ de acetona. Se escurre se seca aproximadamente a 110°C, bajo presión reducida (25 mm de Hg) durante 3 horas.

Se recoge 50,2 g de producto bruto y se recristaliza una fracción de 45 g que se disuelve a ebullición en 2000 cm³ de dimetilformamida.

15 Se obtiene 43,1 g de cristales amarillos que funden a 380°C con descomposición.

Se efectúa sobre el producto recristalizado, los análisis siguientes:

- análisis centesimal

20 C % 64,42

H % 5,60

N % 4,79

- espectro IR

CO 1785 - 1725 cm⁻¹

25 Si-CH = CH₂ 1010 y 960 cm⁻¹

Si-(CH₃)₂ 860 y 800 cm⁻¹

-cromatografía en capas delgadas (C.C.M.) = se obtiene por cromatografía sobre placa de sílice siendo el diluyente una mezcla de acetato de etilo (90 %) y de benceno (10 %), un spot de R_f = 0,62.

30

Ejemplo 4

Preparación del compuesto (5)

5 En un matraz de tres conductos de 500 cm³ equipado como en el ejemplo 1, se carga 41,4 g de amino-1(vinildimetilsililmetoxi)-4 benceno sintetizado como en el ejemplo 1 y 50 cm³ de dimetilformamida.

10 Se agita y se cuele lentamente en 30 mn. una solución de 25 g de diisocianato-4,4'difenilmetano en 75 cm³ de dimetilformamida. Durante la adición, se mantiene la temperatura del medio reaccional entre 7 y 13°C.

15 Después se prolonga el caldeo a 20-22°C durante 3 horas. La solución incolora se cuele ahora bajo agitación en 400 cm³ de agua destilada helada. Tras 2 horas de decantación, se filtra el precipitado que se lava a continuación por 5 veces 75 cm³ de agua.

20 Se obtiene 54 g de producto bruto que se purifica por disolución en 200 cm³ de dimetilformamida y se trata por 200 cm³ de acetonitrilo a fin de provocar la precipitación. Se enfría la mezcla durante 2 horas en un baño helado y se filtra el precipitado que se lava a continuación por 300 cm³ de acetonitrilo, se escurre y se seca a 110°C bajo 1 mm de Hg durante 8 horas.

25 Se recoge 53 g de un producto blanco que funde a 280°C con descomposición.

Se realiza sobre el producto precipitado los análisis siguientes:

- análisis centesimal

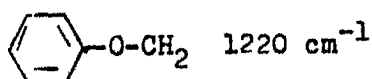
C % 66,65

H % 6,65

30 N % 8,42

- espectro IR

NH 3300 cm^{-1}
CO 1665 cm^{-1}
Si-CH=CH₂ 1010 y 960 cm^{-1}
Si-(CH₃)₂ 830 cm^{-1}



- C.C.M. = se obtiene un spot de Rf= 0,87, siendo el disolvente de dilución una mezcla de cloroformo (96%) y de metanol (4%).

Ejemplo 5

Preparación del compuesto (6)

En el aparato anteriormente descrito en el ejemplo 1, se carga 6,36 g de tereftalato de etileno glicol y 30 cm^3 de piridina.

Se enfría esta solución aproximadamente a 5°C y se carga en 12 mn, por pequeñas fracciones, 12,74 g de cloruro de ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi) benzoico sintetizado como en el ejemplo 2.

La temperatura de la mezcla reaccional se eleva a 10°C al final de la colada. Se aumenta progresivamente el caldeo de la solución que se hace límpida hacia los 76°C y se prosigue el caldeo a 110°C durante 3 horas.

Se enfría la mezcla bajo agitación. Se forma un precipitado abundante en clorhidrato de piridina que se filtra, se lava por 2 veces 5 cm^3 de piridina anhidra y después se escurre. Se cuela el filtrado con agitación en 300 cm^3 de agua helada. Tras una hora de decantación se filtra el precipitado que a continuación se lava por 300 cm^3 de agua, se escurre y se seca.

Se obtiene 16,4 g de cristales blancos que funden a 70°C que a continuación recristalizan en 100 cm³ de isopropanol. Tras filtración y secado se obtiene 14,6 g de cristales blancos que funden a 72-74°C.

5 Se efectúa sobre el producto recristalizado, los análisis siguientes:

análisis centesimal

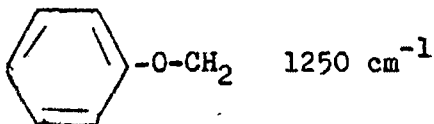
C % 62,76

H % 6,53

10 Si % 7,69

- espectro IR

CO 1730 y 1710 cm⁻¹



Si-CH = CH₂ 1020 y 965 cm⁻¹

Si-CH₃ 830 cm⁻¹

-C.C.M. : se obtiene un spot de Rf = 0,44, siendo el diluyente el benceno.

20 Ejemplo 6

1º) Preparación del compuesto (7)

En el aparato anteriormente descrito en el ejemplo 1, se carga 200 g de amino-1 (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno, 8,6 g de trietilamina y 50 cm³ de acetona.

25 Se carga en la ampolla de colada, una solución de 8,8 g de cloruro de tereftalilo disuelto en 100 cm³ de acetona que después se cuele en el medio reaccional mantenido a 35°C. Tras adición de 11 cm³ de solución de cloruro de tereftalilo, se forma un precipitado blanco.

30 Se prosigue la colada que dura 1 H 15

Se lleva entonces la mezcla reaccional a ebullición y se mantiene una hora a su temperatura de ebullición, o sea 58°C.

5 Después de enfriado, se filtra el precipitado sobre vidrio fritado, después este precipitado se lava por 5 veces 50 cm³ de agua, se escurre y después se seca 4 H a 100°C bajo 25 mm de presión.

Se recoge así 21,2 g de producto.

10 Se precipita el filtrado por 500 cm³ de agua lo que permite obtener además 3,57 g de producto.

15 Se recrystaliza 10 g de producto procedente de la primera filtración en 250 cm³ de clorobenceno que permite obtener 8,9 g de cristales nacarados identificados como la N-N' bis p-((vinildimetilsilil)metoxicarbonil)fenil)tereftalamida y cuyo punto de fusión es de 260°C.

Se efectúa sobre el producto purificado, los análisis siguientes:

- análisis centesimal

20 C % 64,38
H % 6,06
N % 4,97
Si % 9,1

- espectro RMN : de acuerdo con la fórmula (7)

- espectro IR:

25 CO (éster conjugado) 1700 cm⁻¹
CO (amida secundaria) 1665 cm⁻¹
NH 3350 cm⁻¹
C-NH 1530 cm⁻¹
Si-CH₃ 1250 cm⁻¹
30 Si-CH = CH₂ 1010 cm⁻¹ y 955 cm⁻¹

disustitución aromática y $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ 830-850 cm^{-1}

2º) Preparación del amino-1 (vinildimetilsililmetoxi-carbonil)-4 benceno (c)

5 Se introduce en un matraz 102,8 g de ácido p-amino-benzoico y 500 cm^3 de N-metilpirrolidona y se introduce a 25º tras disolución 60,7 g de trietilamino. En la mezcla llevada a 130º se vacía entonces en 3 horas 67,4 g de vinildimetilclorometilsilano. Se mantiene 21 horas a 130º y se filtra tras enfriamiento 64,8 g de clorhidrato de trietilamina.

10 Se separa la N-metilpirrolidona por destilación y se recupera el resto de la destilación por 200 cm^3 de éter y después se lava con una solución acuosa de carbonato sódico. Se separa el éter por destilación y se obtiene tras 15 rectificación una fracción $\text{Eb}_{0,35}$: 153-154º de 78,8 g que corresponde a la amino-1(vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno. El espectro IR, la dosificación de los agrupamientos aminados y el análisis centesimal se hallan de acuerdo con la fórmula (c).

20 El amino-1 (vinildimetilsililmetoxicarbonil)-4 benceno cristaliza a 30ºC.

Ejemplo 7

1º) Preparación del compuesto (19)

25 En un matraz de tres conductos de 100 cm^3 equipado como en el ejemplo 1, se carga 4,25 g de bis-(p-aminofenoxi-3 propil)-1,3 tetrametildisiloxano 1,84 g de trietilamina y 50 cm^3 de acetona.

30 Se carga en la ampolla de colada 4,63 g de cloruro de ácido p-(dimetilvinilsililmetoxi) benzoico preparado según el modo operatorio del ejemplo 2 y 30 cm^3 de acetona.

Se agita y se enfría la mezcla reaccional a 3°C.

Se cuela a continuación en 15 mn la solución de cloruro de ácido. La temperatura se eleva a 6°C al terminar la colada.

5 A continuación se caldea el medio reaccional a 50°C y se mantiene esta temperatura durante 1 hora.

Tras enfriamiento se cuela la mezcla reaccional con agitación en un litro de agua. Se filtra el precipitado formado, y se lava por 100 cm³ de agua y después se seca.

10 Se obtiene 7,43 g de un producto bruto.

Se recrystaliza 6 g de este compuesto en 200 cm³ de metanol.

Se recoge 5,1 g de un sólido blanquecino cuyo punto de fusión es de 145°C.

15 Por análisis elemental, se dosifican 3,25 % de nitrógeno y 7,53 % de hidrógeno.

Se obtiene por CCM, un spot único de Rf = 0,74, siendo el diluyente una mezcla de tolueno (90 %) y de acetato de etilo (10 %).

20 2º) Preparación del bis (p-aminofenoxi-3 propil)-1,3 tetrametildisiloxano (d)

El agente de acoplamiento se sintetiza de la manera siguiente:

25 En un matraz de tres conductos de 250 cm³ provisto de una agitación mecánica un refrigerante, una ampolla de colada y un termómetro, manteniéndose el conjunto bajo atmósfera de nitrógeno, se carga 66 g de aliloxi-4 nitrobenzeno y 0,07 cm³ de una solución alcohólica de ácido cloroplatínico que contiene 30 mg de platino/cm³.

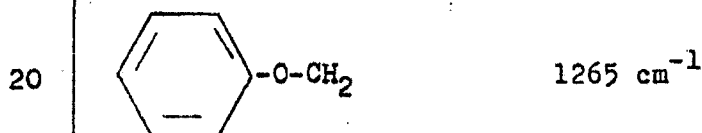
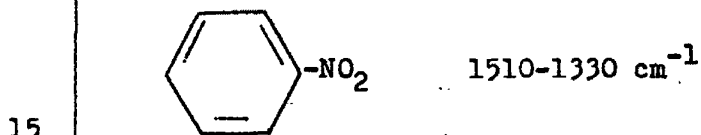
30 Se introduce en la ampolla de colada 25 g de tetra-

metildihidrógeno-1,3 disiloxano y se comienza a colar 5
cm³ en el medio reaccional bajo agitación y a temperatura
ambiente. Se caldea a continuación la masa reaccional apro-
ximadamente a 100°C y se prosigue la colada : la temperatu-
5 ra asciende bruscamente hacia 200°C. Se enfría la masa reac-
cional a 130°C y se mantiene esta temperatura durante 30 mn.

Tras el enfriamiento, se obtiene una masa viscosa que
se cuele bajo agitación en 2000 cm³ de etanol.

Se forma un precipitado que se filtra y se seca.

10 Se obtiene 18,8 g de un compuesto que funde a 80°C
sobre el cual se efectúan los análisis siguientes:



- espectro RMN : conforme a la teoría

25 Se realiza la reducción del grupo nitrado de la mane-
ra que sigue:

Se carga en un autoclave inox de 125 cm³, 10 g del
compuesto anteriormente preparado, 50 cm³ de acetato de
etilo y 0,2 g de platino ADAMS a 83,6 % en platino.

30 Se purga el autoclave con nitrógeno. Se envía al me-

dio reaccional mantenido a temperatura ambiente hidrógeno bajo presión de 50 bares.

Al cabo de 15 minutos, la presión desciende a 28 bares y se restablece la presión inicial.

5 Al cabo de 35 mn., se caldea a 55°C durante 1 hora.

Tras enfriamiento del autoclave, se recoge una suspensión del catalizador que se separa luego por filtración.

Se evapora el disolvente a presión reducida.

10 Se recoge 9,15 g de un líquido aminado cuyo factor equivalente es de 0,0392 en función amina por dosificación con ácido perclórico.

Se obtiene por CCM sobre placa de sílice, siendo el disolvente de dilución acetato de etilo, un spot de Rf = 0,34.

15 Ejemplo 8

Preparación del compuesto (20)

20 En un matraz de 3 conductos de 500 cm³ equipado con agitación mecánica, un termómetro, un condensador, una ampolla de colaada y una tubería de introducción de nitrógeno, se coloca 45 g (0,1 M) de bis(amino-4 benzamido-4'fenil) metano, y después 250 cm³ de N-metil pirrolidona.

25 En la suspensión pastosa así obtenida, mantenida aproximadamente de 5 a 10°C se vacía en 1 h. 51 g (0,2 M) de cloruro de ácido (dimetilvinilsililmetoxi)benzoico previamente caldeado aproximadamente a 50°C.

La suspensión se disuelve progresivamente.

30 Se mantiene la solución reaccional marrón 2 horas suplementarias con agitación a una temperatura ambiente. Se precipita el medio reaccional en 1,5 l. de agua helada vivamente agitada. Se filtra el precipitado beige y después

se lava con agua.

Por solubilización de la torta en caliente en dime-
tilformamida, filtración en caliente y después enfriamien-
to del filtrado, se obtiene 74 g de producto cristalizado
5 beige claro.

El producto así preparado tiene un punto de fusión
de 315°C. Su espectro infrarrojo presenta las bandas ca-
racterísticas del compuesto de fórmula (20). Por análisis
cromatográficos en capa delgada se observa que este produc-
to se halla exento de impurezas. El análisis centesimal so-
10 bre el carbono, hidrógeno y nitrógeno ha dado los resulta-
dos siguientes:

C % = 70,19

H % = 5,97

15 N % = 6,42

Ejemplo 9

Preparación del compuesto (21)

En el aparato utilizado en el ejemplo 8 se carga 20 g
(0,05 mol) de tereftalato de bis(amino-4 fenilo) y 75 cm³
20 de N-metil pirrolidona. La solución obtenida se mantiene
a 5-10°C mientras se agrega en 1 hora una solución de 25,5
g (0,1 mol) de cloruro del ácido p-(vinildimetilsililmeto-
xi)benzoico en 25 cms de N-metilpirrolidona. Se mantiene
a continuación 3 h. a 20°C tras de lo cual se agrega 500
25 cm³ de agua fría al medio reaccional. Se obtiene así un
precipitado amarillo que se separa por filtración y después
se lava en filtro. A continuación se disuelve el precipi-
tado en dimetilformamida caliente y se filtra la solución
y después se enfría el filtrado a 20°C. Se obtiene de es-
30 ta forma un producto cristalizado blanco cuyo peso es de

27,5 g después de secado al vacío hasta un peso constante.

Este producto posee un punto de fusión de 301°C y presenta un espectro infrarrojo conforme al del compuesto de fórmula (21). No contiene impurezas y el análisis centesimal de los elementos C, H y N ha proporcionado los resultados siguientes:

C % 66,65

H % 5,65

N % 3,41

Ejemplo 10

Preparación del compuesto (22)

En el aparato descrito en el ejemplo 8 se carga:

24 g (0,1 mol) de amino-4 benzoato de amino-4 fenilo
100 cm³ de N-metilpirrolidona

Se obtiene una suspensión que se mantiene entre 5 y 10°C en tanto que se le agrega en una hora una solución de 51 g (0,2 mol) de cloruro del ácido p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoico en 50 cm³ de N-metilpirrolidona. Se mantiene la solución reaccional 2 horas a 20°C tras el final de la colada y después se le agrega a 800 cm³ de agua helada con agitación. Se forma así un precipitado que se filtra después se lava con agua sobre el filtro. Se disuelve el precipitado en dioxano caliente, se filtra la solución y se enfría el filtrado a 20°C. Se obtiene así 56 g de un producto cristalizado blanco exento de impurezas, de punto de fusión 213°C y cuyo espectro infrarrojo es conforme al del compuesto de fórmula (22). El análisis centesimal de los elementos C, H, N ha dado los resultados siguientes:

C % = 66,59

H % = 6,18

N % = 4,04

Ejemplo 11

Preparación del compuesto (23)

En el aparato descrito en el ejemplo 8 se carga:

5 21,6 g de p-fenilendiamina
200 cm³ de N-metilpirrolidona

Se enfría la solución a 5-10°C y se agrega en una hora una solución de 102 g de cloruro de ácido p-(vinildimetilsililmetoxi)benzoico en 100 cm³ de N-metilpirrolidona.

10 El contenido del matraz se lleva a continuación a 60°C y se mantiene una hora a esta temperatura.

La solución reaccional caliente se agrega a l. l. de agua helada con agitación. Se obtiene un precipitado beige que se separa por filtración, se lava con agua y después se disuelve en dioxano caliente.

15

Se filtra esta solución, y después de filtrada se enfría a 20°C.

Se obtiene un precipitado cristalizado blanco que se filtra y se seca hasta peso constante. Se aísla de esta forma 83,5 g de un producto de punto de fusión 255°C, exento de impurezas y cuyo espectro infrarrojo es conforme al del compuesto de fórmula (23).

20

El análisis centesimal de los elementos C, H y N ha dado los resultados siguientes:

25

C % = 65,13

H % = 6,75

N % = 5,25

Ejemplo 12

1º) Preparación del compuesto de fórmula (24)

30

En el aparato descrito en el ejemplo 8 se carga:

19,8 (0,1 mol) de diamino-4,4' difenilmetano

150 cm³ de cloroformo

23 g de trietilamina

5 Se enfría el contenido del matraz a 4°C y después se agrega en 1 hora 50 mn una solución de 53,5 g (0,2 mol) de cloruro de ácido p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoico en 100 cm³ de cloroformo.

10 A continuación se lava la masa reaccional 3 veces con 60 cm³ de agua destilada, y después se elimina el cloroformo por destilación. Se recristaliza el residuo obtenido en etanol absoluto. Se obtiene de esta forma 60,5 g de un producto blanco exento de impurezas, que funde a 142° C, cuyo espectro de resonancia magnética nuclear es conforme al del compuesto de fórmula (24).

15 El análisis centesimal de este producto ha dado los resultados siguientes:

C % = 70,66

H % = 6,69

N % = 3,95

20 Si % = 8,31

2°) Preparación del cloruro del ácido p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoico

25 En un matraz de 500 cm³ equipado con un sistema de agitación mecánica, una ampolla de colada, un refrigerante ascendente, un termómetro y un dispositivo de caldeo, se carga:

91,5 g (0,6 mol) de p-hidroxibenzoato de metilo

100 cm³ de metanol

30 Se lleva el contenido del matraz a reflujo y se agrega en 40 mn una solución de 24 g de NaOH en 200 cm³ de me-

5 tanol. Se elimina después el metanol por destilación y se agrega 200 cm³ de N-metilpirrolidona. Se lleva el contenido del matraz a 113-127°C y se agrega 38 g de metildivinilclorometilsilano. Se mantiene 1 h. 30 mn. en estas condiciones.

10 La N-metilpirrolidona se elimina después por destilación. Se recupera el residuo por 250 cm³ de ciclohexano y se lava a continuación esta solución con agua y después se destila. Se aísla de esta forma 146 g de un producto que posee las características siguientes:

Eb - 0,5 mm de Hg	125 - 130°C
F	13°C
n ^D ₂₀	1,532

15 d²⁰/₄ 1,0525

y cuyo análisis centesimal es el siguiente:

C %	=	63,07
H %	=	6,94
Si %	=	10,7
20 vinilo %	=	20,6

El espectro infrarrojo corresponde al del p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoato de metilo.

25 Por tratamiento de 105 g de p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoato de metilo por una solución de 20 g de NaOH en 50 cm³ de agua y 200 cm³ de metanol se prepara la sal sódica del ácido p-(divinilmetilsililmetoxi) benzoico. Tras acidificación, se aísla por filtración un producto blanco (98 g) de punto de fusión 104°C cuya composición centesimal es la siguiente:

30 C % = 62,05

H % = 6,37

Si % = 10,56

vinilo % = 21,24

5 identificado como el ácido p-(divinilmetilsililmetoxi) benzoico

En el aparato descrito anteriormente se carga 74,5 g del ácido obtenido anteriormente y se agrega en 15 mn. 71,5 g de cloruro de tionilo (0,6 mol) entre 25 y 28°C.

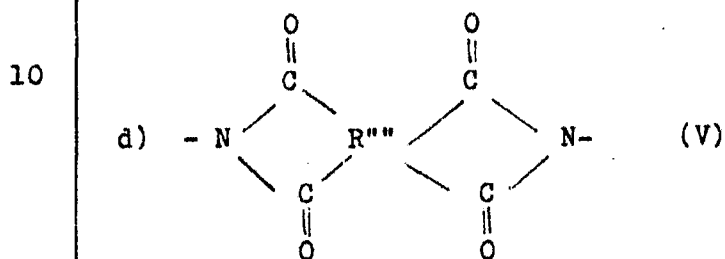
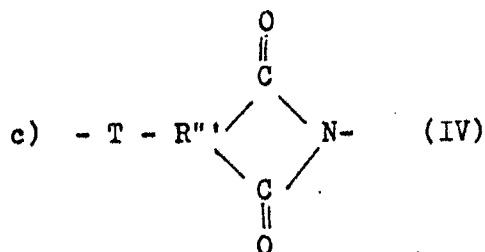
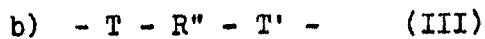
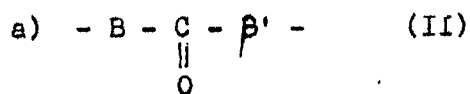
10 Se mantiene a continuación la masa reaccional a reflujo durante 1 hora.

15 Se obtiene por destilación 74 g de una fracción que pasa entre 117 y 120°C bajo 0,06 mm de mercurio. Este producto ha sido identificado como el cloruro de ácido p-(divinilmetilsililmetoxi)benzoico. Su punto de fusión es de 22°C.

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con el número 74 33041 de 1 de octubre de 1974 y 75 -4191 de 11 de febrero de 1975, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR COMPUESTOS SILICOS POLIETILENICOS; 25 caracterizándose por lo siguiente:

30



15 en las fórmulas II a V:

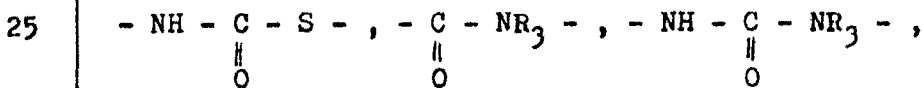
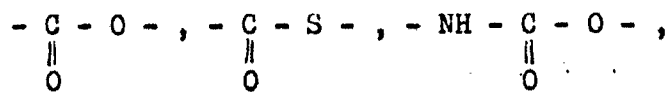
β, β' representan un átomo de oxígeno y/o de nitrógeno

R'' representa un enlace valencial o un radical orgánico divalente

R''' representa un radical orgánico trivalente

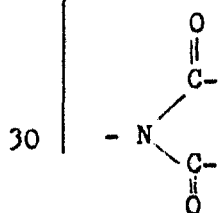
20 R'''' representa un radical orgánico tetravalente

T, T' representan agrupamientos funcionales idénticos o diferentes tomados entre el grupo formado por:



(VI)

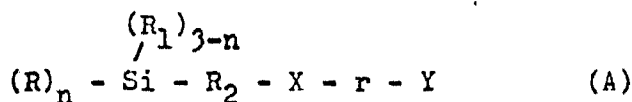
(VII)



En las fórmulas (VI) y (VII), R₃ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo de 1 a 6 átomos de carbono; caracterizado porque se hace reaccionar:

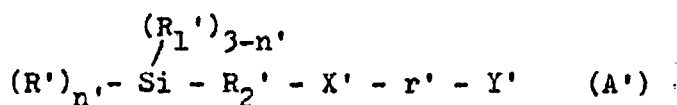
1) un compuesto organosilícico de fórmula (A)

5



solo o asociado a un compuesto organosilícico de fórmula (A')

10



con

2) un agente de acoplamiento de fórmula (B)



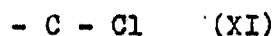
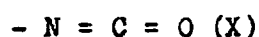
15

en las cuales

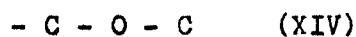
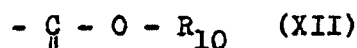
- n, n', R, R', R₁, R₁', R₂, R₂', X, X', r, r', poseen las significaciones dadas anteriormente.

- Y e Y' idénticos o diferentes representan uno de los agrupamientos funcionales siguientes:

20



25



30

R₃ tiene la significación dada para las fórmulas (VI) y

(VII)

R₁₀ representa un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que posee de 1 a 4 átomos de carbono.

- Ξ representa un agrupamiento $\begin{array}{c} -C- \\ || \\ O \end{array}$, los radicales

5

R'', R''', R''' que tienen las significaciones dadas para las fórmulas (III), (IV), (V).

T₁, T₁' idénticos o diferentes representan un átomo de cloro o una de las funciones definidas para Y e Y'.

10

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de acoplamiento es un compuesto de fórmula

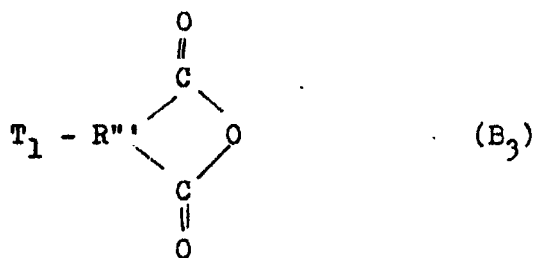


15

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque T₁ es idéntico a T₁'.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de acoplamiento es un compuesto de fórmula

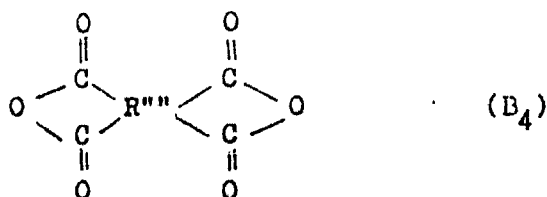
20



25

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de acoplamiento es un compuesto de fórmula

30



6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace reaccionar al menos 2 moles de compuesto A con un mol de compuesto B.

5 7.- Procedimiento para preparar compuestos silíceos polietilénicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 86 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

7 JUL 1975

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

A. GUILLET, S. y Cia. S.A.
D. P. / Madrid / L. García Fernández

