

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 645 156**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **90 04045**

⑤1 Int Cl⁵ : C 07 F 7/18; C 08 G 77/04; C 08 K 5/54.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 29 mars 1990.

③0 Priorité : JP, 29 mars 1989, n° 1-076912.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 40 du 5 octobre 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *TOSHIBA SILICONE CO.,
LTD.* — JP.

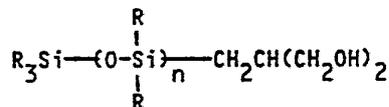
⑦2 Inventeur(s) : Hisao Motegi, Takeshi Sunaga et Michio
Zenbayashi, *Toshiba Silicone Co., Ltd.*

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Composé organosilicié à groupes hydroxyles.

⑤7 Le composé organosilicié selon l'invention répond à la
formule générale



dans laquelle les restes R qui peuvent être identiques ou
différents représentent chacun un groupe alkyle, un groupe
aryle ou un groupe alcényle et n est égal à 0 ou un entier de 1
à 1 000.

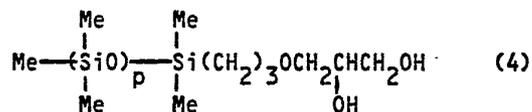
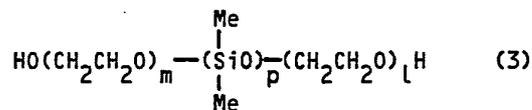
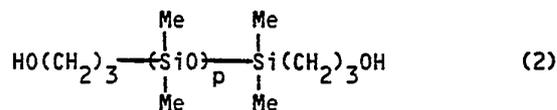
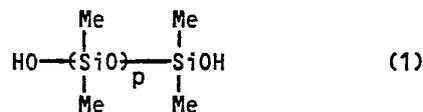
Application : modification des propriétés de surface des
résines synthétiques.

FR 2 645 156 - A1

D

La présente invention concerne un composé organosilicié utile pour modifier les propriétés des résines synthétiques. Plus particulièrement l'invention concerne un nouveau composé organosilicié à groupes hydroxyles utile pour modifier les propriétés de surface des résines synthétiques telles que polyuréthannes, polyesters et analogues produites en utilisant la réactivité des polyols.

Les composés organosiliciés connus classiques pour l'utilisation dans la modification des propriétés de surface des polyuréthannes ou des polyesters comprennent des composés de formules (1), (2) et (3) ayant un groupe hydroxyle ou un groupe organique ayant un groupe hydroxyle aux deux extrémités du polydiméthylsiloxane et les composés de formule (4) ayant un groupe organique ayant deux groupes hydroxyles de réactivité différente à une extrémité du polydiméthylsiloxane.



dans lesquelles Me représente un groupe méthyle et l, m et p représentent chacun un entier positif.

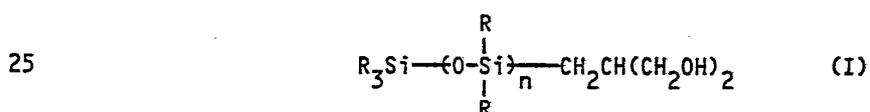
Cependant, la modification d'un polymère par le siloxane ayant un groupe hydroxyle à ses deux extrémités pose un problème

car, comme tout le segment siloxane est introduit dans le polymère résultant, le siloxane doit être utilisé en très grande proportion pour atteindre une modification suffisante des propriétés de surface des articles moulés de la résine finale.

05 Le problème ci-dessus est surmonté avec le composé de formule (4) décrit par exemple dans la demande de brevet japonais publiée non examinée JP-A-62-195389. Cependant, les deux groupes hydroxyles de ce composé ont des réactivités très différentes parce que le composé a une structure dans laquelle l'un des deux groupes
10 hydroxyles est lié à un atome de carbone primaire et l'autre à un atome de carbone secondaire. Pour cette raison, lorsque l'on utilise ce composé, non seulement les réactions de copolymérisation se déroulent difficilement, mais un autre problème est que l'on ne peut pas obtenir un polymère ayant une structure moléculaire
15 recherchée.

En conséquence, un objet de la présente invention est de proposer un nouveau composé organosilicié à groupes hydroxyles qui est exempt des problèmes ci-dessus et utile dans la modification des propriétés de surface des polyuréthanes, polyesters et autres
20 résines.

Le composé organosilicié à groupes hydroxyles de la présente invention est représenté par la formule générale



dans laquelle les restes R, qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle, un groupe aryle
30 ou un groupe alcényle et n est égal à 0 ou un entier de 1 à 1000.

Le composé de formule (I) est dénommé ci-après "Composé (I)".

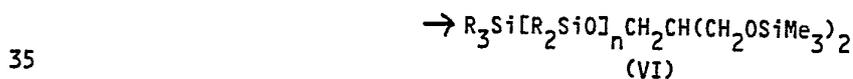
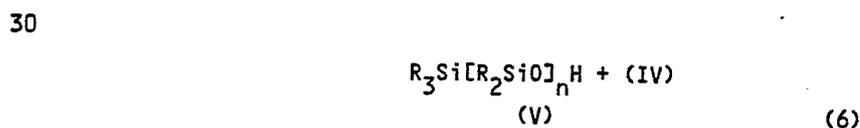
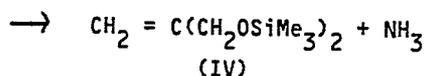
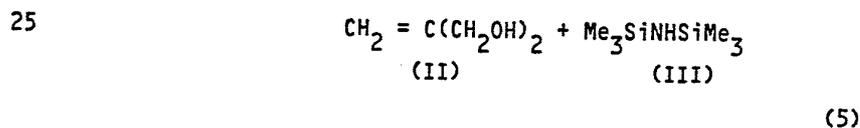
Dans le Composé (I) de l'invention, R est un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe alcényle. Des exemples de
35 groupes alkyles comprennent les groupes méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et dodécyle ; des exemples de groupes

aryles comprennent les groupes phényle et tolyle ; et des exemples de groupes alcényles comprennent les groupes vinyle et allyle. Parmi ceux-ci, on préfère les groupes alkyles en C₁-C₄, en particulier le groupe méthyle, du point de vue de l'accessibilité facile des matières premières et de la facilité de synthèse du composé.

n est égal à 0 ou un entier de 1 à 1000, de préférence de 1 à 200. Si n est supérieur à 1000, non seulement la viscosité du composé devient si élevée que le composé est difficile à manipuler, mais sa synthèse est difficile à maîtriser.

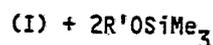
Un exemple d'un procédé pour la production du Composé (I) de la présente invention est illustré rapidement ci-dessous.

On fait d'abord réagir le 2-méthylène-1,3-propanediol (II) avec l'hexaméthylsilazane (III) en présence d'une quantité catalytique de chlorure d'ammonium pour synthétiser le 2-méthylène-1,3-bis(triméthylsiloxy)propane (IV). Ce composé (IV) est ensuite soumis à une réaction d'addition avec un diorganosiloxane (V) hydrogéné à une extrémité en présence d'un catalyseur tel qu'un composé de platine pour donner un dérivé de diorganosiloxane (VI). Ce dérivé (VI) est soumis à une réaction de dé-triméthylsilylation pour éliminer les groupes triméthylsilyles en obtenant ainsi le Composé (I) de l'invention. Le procédé ci-dessus est illustré par les équations suivantes.





(7)



05 dans lesquelles R et n sont définis comme ci-dessus et R' représente un groupe alkyle.

Le composé (II) peut être obtenu par exemple par un procédé où l'on soumet le 5-norbornène-2-ylidène-diméthanol à une réaction inverse de Diels-Alder (E.J. Corey, J.W. Suggs ;
 10 Tetrahedron Lett., 44, page 3775-3778 (1975)), ou un procédé dans lequel on estérifie le 3-chloro-2-chlorométhylpropène par l'acide acétique pour synthétiser le diacétate de 2-méthylène-1,3-propanediol, qui est ensuite soumis à une réaction de transestérification avec le méthanol (Y. Ducharme, S. Latour, J.D. Wuest ;
 15 Organometallics, 3, page 208-211 (1984)).

Le diorganosiloxane hydrogéné à une extrémité (V) peut être obtenu de manière suivante. On peut facilement obtenir un composé de formule (V) dans laquelle n est égal à 0, c'est-à-dire un triorganosilane, en faisant réagir un triorganochlorosilane de
 20 formule R_3SiCl (dans laquelle R est défini comme ci-dessus) avec une quantité molaire théorique d'hydrure de lithiualuminium dans l'éther. On peut facilement obtenir un composé de formule (V) dans laquelle n est égal à 1, c'est-à-dire un 1,1,3,3,3-pentaorganodisiloxane, par exemple en soumettant un triorganochlorosilane de
 25 formule R_3SiCl (dans laquelle R est défini comme ci-dessus) et un diorganochlorosilane de formule R_2HSiCl (dans laquelle R est défini comme ci-dessus) à une réaction de co-hydrolyse. On peut obtenir un composé de formule (V) dans laquelle n est égal ou supérieur à 2 en polymérisant un hexaorganocyclotrisiloxane de
 30 formule $[R_2SiO]_3$ dans le tétrahydrofurane en présence d'un composé d'organolithium de formule RLi (dans laquelle R est défini comme ci-dessus) et en soumettant ensuite le polymère résultant à une réaction de désalifcation avec un diorganochlorosilane de
 35 formule R_2HSiCl (dans laquelle R est défini comme ci-dessus) (par exemple, Y. Tezuka, A. Fukushima, K. Imai ; Makromolekulare Chemie, 186, page 685 (1985)).

La réaction représentée par l'équation (5) ci-dessus est une réaction de triméthylsilylation dans laquelle les groupes hydroxyles sont remplacés par des groupes triméthylsiloxy au moyen de l'hexaméthylidisilazane. Cette réaction peut être mise en oeuvre
05 selon des techniques classiques.

En effectuant la réaction d'addition du composé (V) avec le composé (IV) représentée par l'équation (6), on utilise le composé (IV) en quantité de 1 mol ou plus, de préférence 1,1 mol ou plus, par mol du composé (V). Des catalyseurs pour cette
10 réaction d'addition sont les composés complexes d'éléments du groupe VIII de la classification périodique. Parmi ceux-ci, on utilise de préférence un composé de platine préparé en dissolvant l'acide chloroplatinique dans un alcool ou un composé carbonylé et les composés complexes de diverses oléfines avec le platine ou le
15 rhodium.

La réaction de dé-triméthylsilylation du composé (VI) représentée par l'équation (7) peut être effectuée en utilisant un alcool inférieur de formule R'OH (dans laquelle R' est tel que défini ci-dessus), de préférence le méthanol ou l'éthanol. Par
20 exemple, on ajoute au composé (VI) un fort excès stoechiométrique de méthanol et on chauffe le mélange résultant pendant plusieurs heures au reflux ; on peut ainsi obtenir le Composé (I) de l'invention.

En utilisant le composé de la présente invention comme l'un des comonomères pour un polyuréthane, un polyester ou les
25 analogues, on peut obtenir un polymère ayant une structure dans laquelle des chaînes latérales siloxanes sont fixées à la chaîne principale.

Avec le composé de la présente invention, le polymère ainsi obtenu possède des propriétés telles que résistance à la
30 chaleur, hydrophobicité, propriétés anti-salissure, caractéristiques d'anti-adhérence, flexibilité, résistance à l'usure et perméabilité aux gaz, qui sont des caractéristiques propres des composés de siloxanes et le polymère ainsi modifié est donc utile
35 comme matériau médical, produit de modification des fibres, etc.

La présente invention est illustrée plus en détail par les exemples non limitatifs suivants dans lesquels toutes les parties sont en poids.

05

EXEMPLE 1

Dans un ballon muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome, d'un condenseur à reflux et d'un bain d'huile, on a introduit 0,06 parties d'une solution préparée en dissolvant 0,5 parties d'acide chloroplatinique dans 25 parties d'isopropanol et 53,4 parties de 2-méthylène-1,3-bis(triméthylsiloxy)propane. On a ensuite commencé à agiter et on a chauffé le liquide dans le ballon à 70°C.

10

On a ajouté goutte à goutte dans le ballon en 15 min par l'ampoule de brome 29,6 parties de 1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane, en refroidissant de manière convenable le mélange de réaction liquide pour maintenir la température du liquide à 80-90°C. Après la fin de l'addition, on a continué l'agitation pendant 1 h à une température du liquide de 90°C. On a constaté après analyse par chromatographie gazeuse que le pic du 1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane avait disparu.

15

20

Après avoir laissé refroidir le mélange de réaction, on a séparé par distillation sous vide une fraction ayant un point d'ébullition de 96-98°C/3 mmHg (402 Pa), en obtenant ainsi 68,4 parties (rendement 90 %) de 1-(2-triméthylsiloxyméthyl-3-triméthylsiloxypopyl)-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane sous forme d'un liquide transparent incolore. On a trouvé par analyse par chromatographie gazeuse que la pureté de ce produit était de 97 %.

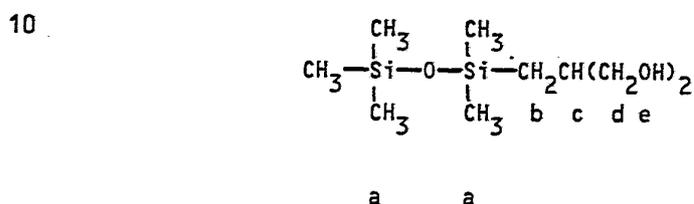
25

On a soumis le produit obtenu ci-dessus à l'analyse élémentaire, à l'analyse par spectroscopie infrarouge, à l'analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN du proton) et à l'analyse par spectrométrie de masse. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous. On a constaté d'après ces analyses que le produit a la structure moléculaire suivante

30

propyl)-1,1,3,3,3-pentaméthylidisiloxane sous forme d'un liquide transparent incolore. On a trouvé après analyse par chromatographie gazeuse que la pureté de ce produit était de 95 %.

05 On a soumis le produit obtenu ci-dessus à l'analyse élémentaire, à l'analyse par spectroscopie infrarouge, à l'analyse par RMN du proton et à l'analyse par spectroscopie de masse. Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous. On a trouvé d'après ces analyses que le produit a la structure moléculaire suivante



15

Analyse élémentaire :

Calculé	Si : 23,76 % ;	C : 45,71 % ;
	H : 10,23 % ;	O : 20,30 % ;
Trouvé	Si : 23,78 % ;	C : 45,69 % ;
	H : 10,22 % ;	O : 20,31 % .

20

Spectre IR (méthode au film liquide) :

	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
	3500-3200	O-H
25	2950	C-H
	1100-1000	Si-O

RMN du proton (dans CDCl₃) :

30	<u>Position</u>	<u>Déplacement chimique</u>	<u>Nombre d'atomes</u>	<u>Multiplicité</u>
		<u>δ (ppm)</u>	<u>d'hydrogène</u>	
	a	0,03	15	s
	b	0,2-0,4	2	d
	c	1,8-2,0	1	m

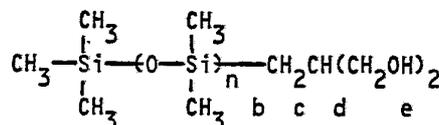
<u>Position</u>	<u>Déplacement chimique</u>	<u>Nombre d'atomes</u>	<u>Multiplicité</u>
	<u>δ (ppm)</u>	<u>d'hydrogène</u>	
d	3,5	4	d
e	4,25	2	s large

05

Spectre de masse (m/e) : 236 (M^+)EXEMPLE 2

10 On a effectué la réaction du 2-méthylène-1,3-bis(tri-
méthylsiloxyl)-propane de la même manière qu'à l'exemple 1 sauf
qu'on a fait réagir 7,0 parties du composé avec 84 parties de
polydiméthylsiloxane hydrogéné à une extrémité (équivalent
d'hydrogène : 4200, c'est-à-dire poids moléculaire moyen en
15 à l'exemple 1. Après la fin de la réaction, on a analysé le
mélange de réaction par spectroscopie infrarouge et on a constaté
que le pic d'absorption (à 2140 cm^{-1}) dû au groupe Si-H avait
disparu. On a séparé en 2 h du mélange de réaction résultant à
 $120^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$ (134 Pa) des fractions de bas point d'ébullition y
20 compris les matières premières n'ayant pas réagi. On a ensuite
ajouté à ce résidu de distillation 250 parties du méthanol et on a
chauffé le mélange résultant pendant 3 h au reflux. On a ensuite
séparé en 2 h à $70^{\circ}\text{C}/3\text{ mmHg}$ (402 Pa) l'excès du méthanol et les
sous produits de bas point d'ébullition. On a ainsi obtenu comme
25 résidu de distillation 86,0 parties (rendement 97 %) de
polydiméthylsiloxane dihydroxylé à une extrémité sous forme d'un
liquide transparent incolore.

30 On a soumis le produit obtenu ci-dessus à l'analyse par
spectroscopie infrarouge, à l'analyse par RMN du proton, à la
détermination de l'équivalent d'hydroxyle et à l'analyse par
chromatographie par filtration sur gel (GPC). Les résultats obtenus
sont indiqués ci-dessous. On a constaté d'après ces analyses que le
produit avait la structure moléculaire suivante.



05

a a

Spectre IR (méthode au film liquide)

	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
	3500-3200	O-H
10	2950	C-H
	1100-1000	Si-O

RMN du proton (dans CDCl₃) :

15	Position	Déplacement chimique δ (ppm)	Nombre d'atomes d'hydrogène	Multiplicité
	a	0,03	-	s
	b	0,2-0,4	2	d
	c	1,8-2,0	1	m
20	d	3,5	4	d
	e	4,25	2	s large

Détermination de l'équivalent d'hydroxyle :

Equivalent d'hydroxyle 2100

25

Analyse par GPC :

Poids moléculaire moyen en poids exprimé en polystyrène

(M_w) 4900

Poids moléculaire moyen en nombre exprimé en polystyrène

30

(M_n) 4500Degrés de polydispersion (M_w/M_n) 1,09.

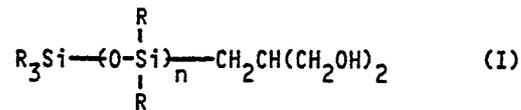
Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

35

REVENDICATIONS

1. Composé organosilicié à groupes hydroxyles caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale

05



10 dans laquelle les restes R qui peuvent être identiques ou différents représentent chacun un groupe alkyle, un groupe aryle ou un groupe alcényle et n est égal à 0 ou un entier de 1 à 1000.

2. Composé organosilicié à groupes hydroxyles selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe alkyle en
15 C₁-C₄.

3. Composé organosilicié à groupes hydroxyles selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe méthyle.

4. Composé organosilicié à groupes hydroxyles selon la revendication 1, caractérisé en ce que n est un entier de 1 à 200.