

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 619 113**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **87 11262**

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 F 7/18.

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION
À UN BREVET D'INVENTION**

A2

②2 Date de dépôt : 7 août 1987.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 6 du 10 février 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 1^{re} addition au brevet 87 07371 pris le 26 mai
1987.

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : EXSYMOL S.A.M. — MC.

⑦2 Inventeur(s) : Jean Gueyne ; Marie-Christine Seguin.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Armand Kohn.

⑤4 Nouveaux produits de condensation de silanols, leurs préparation et application.

⑤7 Procédé de condensation d'un composé organique du silicium, constitué par un silane, un siloxane, un silanol ou dérivé de silanol, avec un acide carboxylique pouvant porter un second carboxyle, un ou plusieurs OH ou/et NH₂, au sein d'un liquide organique, anhydre; au moins un des atomes d'hydrogène de groupe carboxylique ou/et d'hydroxyle a été préalablement remplacé par un cation métallique, tandis que le composé organique du Si porte au moins un atome ou groupe susceptible de se combiner avec ce cation.

FR 2 619 113 - A2

D

Dans le brevet principal on a décrit des nouveaux produits de condensation de silanols, ainsi que leur préparation et applications. Le procédé consistait à faire réagir un silane, un siloxane, un silanol ou un dérivé de silanol, avec un acide carboxylique pouvant porter une seconde fonction carboxy, un hydroxyle ou/et un groupe amino, au sein d'un solvant organique anhydre, en présence d'un neutralisant, la préparation étant terminée par l'élimination du solvant à l'ébullition. Lorsque le composé carboxylique porte un groupe NH_2 , le procédé selon le brevet principal est réalisé de préférence après blocage de cette fonction amine, notamment par acylation, pour éviter l'intervention de l' NH_2 dans la réaction de condensation.

La présente Première Addition au brevet principal apporte un perfectionnement qui permet d'effectuer la condensation plus aisément, avec meilleurs rendements. Dans le cas où le composé carboxylique employé porte un ou plusieurs $-\text{NH}_2$, le procédé suivant cette Addition peut être conduit sans blocage de la fonction amine et donne encore un résultat amélioré.

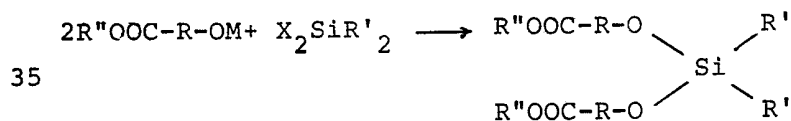
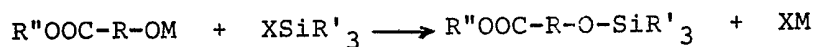
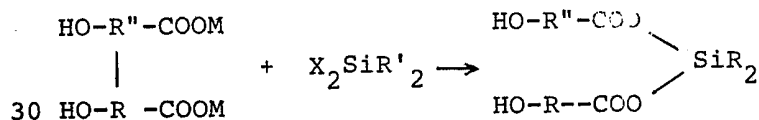
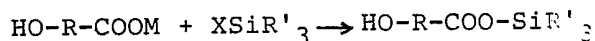
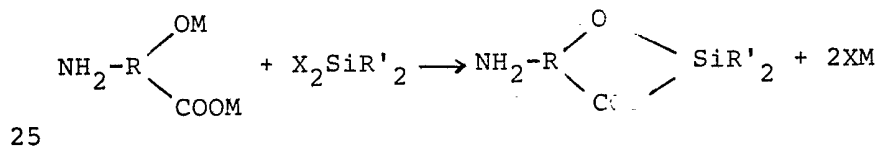
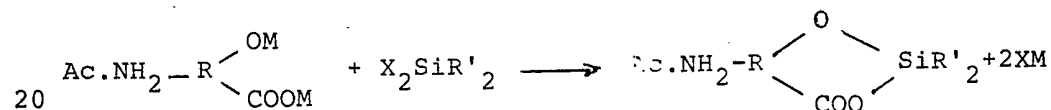
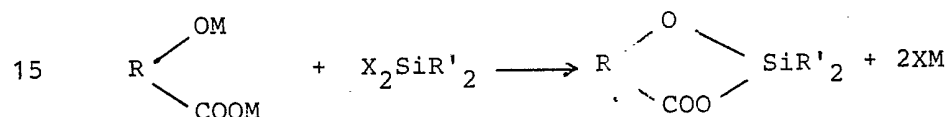
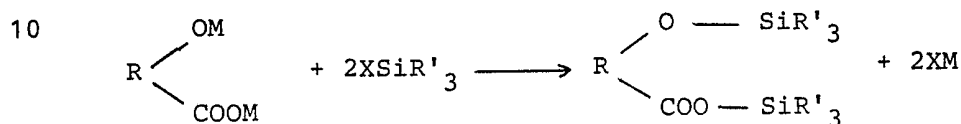
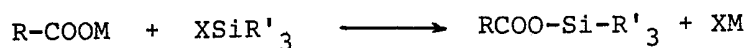
Le procédé suivant l'invention, qui comprend la condensation d'un silane, silanolousiloxane, ayant au moins un groupe réactif, avec un acide carboxylique pouvant porter une seconde fonction carboxy, un hydroxyle ou/et un groupe amino, au sein d'un liquide organique, est caractérisé en ce qu'au moins un des atomes d'hydrogène de groupe carboxylique ou/et d'hydroxyle, est remplacé préalablement par un cation métallique.

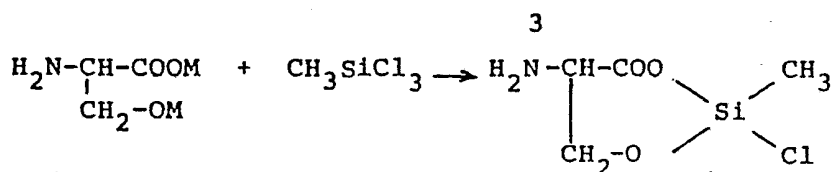
Le cation métallique est de préférence alcalin ou alcalino-terreux, surtout Na ou K, ou Li.

Le milieu réactionnel comprend un liquide organique, solvant ou dispersant, et il est anhydre.

En désignant par R, R' et R" des groupes hydrocarbonés, par exemple alkyles, alcényles, aryles ou cycloalkyles, par M un atome de métal alcalin et par X un groupe actif,

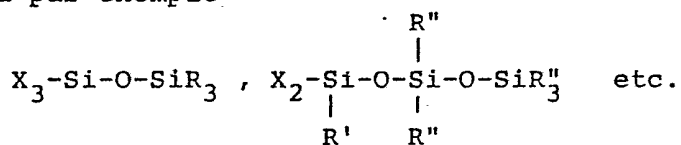
capable de se combiner avec M, tel qu'en particulier halogène, surtout Cl ou Br, ou un anion, on peut illustrer, non limitativement, au moyen des réactions qui suivent, le procédé de l'invention.





5 Les silanes, siloxanes, silanols ou dérivés, employés à la condensation suivant l'invention, sont le plus souvent du type $X_n\text{SiR}_{(4-n)}$ où n est 1 à 3, X est un groupe ou atome susceptible de se combiner avec un métal, par exemple halogène, SO_4^- , SO_3^- , SO_2^- , CN^- , PO_4^- , PO_3^- , CH_3COO^- , ou
 10 autre anion, et surtout Cl ou Br ; R est un alkyle, généralement en C_1 à C_{20} , un alcényle en C_2 à C_{20} , un aryle, alkyl-aryle ou cycloalkyle, de préférence en C_5 ou C_6 ; R peut être de même un alkoxy, alcényl-oxy, ou aryloxy ou bien un OH. Il est entendu que les $(4-n)$ groupes R peuvent
 15 être différents entre eux, c'est-à-dire que le composé

est alors de la forme $X_n\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{R}'' \\ \text{R}''' \end{array}$ ou R' peut être par exemple un alkyle, R'' un alkoxy, R''' un aryle etc. Enfin, dans le cas où le composé du silicium est un siloxane, on
 a par exemple

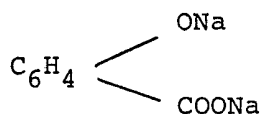


25

30

35

Ainsi, au lieu d'utiliser un neutralisant tel que pyridine ou autre amine, comme montré dans le brevet principal, on emploie le composé carboxylique sous la forme de son sel de métal, en particulier Na, K ou Li. Notamment, dans les exemples 1 et 2 du brevet principal, l'acide salicylique sera pris sous la forme de



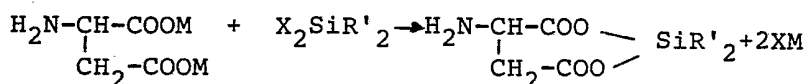
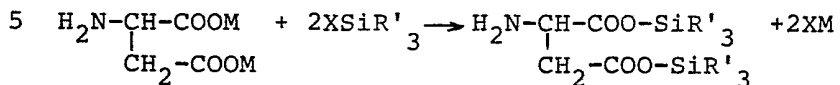
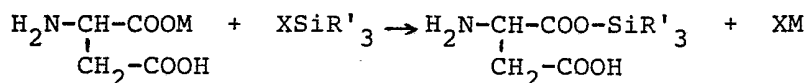
10 dans un solvant anhydre, alcool ou autre.

Un mode opératoire pratique du procédé selon l'invention consiste à dissoudre du Na métallique dans de l'alcool absolu et traiter le composé carboxylique voulu avec la solution d'alcoolate de Na obtenue. L'alcool est ensuite évaporé et le dérivé sodique restant, solide, est mélangé avec le silane, siloxane, silanol ou dérivé qu'il s'agit de condenser avec le composé carboxylique, au sein d'un liquide solvant ou dispersant. Ce liquide est, selon la nature des réactifs en présence, un liquide organique, tel qu'hydrocarbure halogéné, par exemple chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane, trichloroéthylène, etc. ou bien un hydrocarbure, tétrahydrofurane, dioxane, acétonitrile, diméthylformamide, ou autre solvant. La solution ou suspension, ainsi formée, est chauffée, de préférence à reflux du solvant, jusqu'à l'achèvement de la condensation. On sépare alors le sel sodique du produit attendu.

Un domaine d'application particulièrement utile du procédé suivant la présente invention est celui de la condensation d'acides-amino, et surtout d'hydroxy-acides-amino, notamment sérine, thréonine et tyrosine, avec des silanes ou des silanols. Lorsque l'acide-amino porte deux groupes, dont l'hydrogène peut être remplacé par un cation métallique, la condensation peut avoir lieu sur un seul ou sur les deux de ces groupes. Ainsi, par exemple, à partir de l'acide aspartique plusieurs sortes de produits de con-

5

densation peuvent être préparés :



- 10 Par double précaution la fonction $-\text{NH}_2$ peut être bloquée, notamment au moyen d'un acyle.

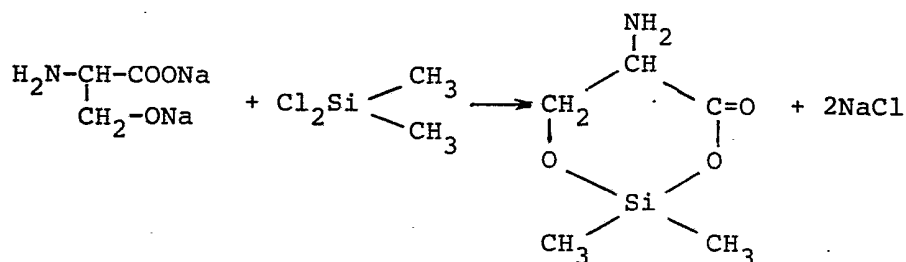
L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

- 15 Condensation du sel de sodium de la sérine avec le dichloro diméthyl silane

On procède d'abord à la préparation du dérivé sodique de la sérine par l'action de l'éthanolate de Na. Pour cela 0,2 atome de Na, soit 4,6g, est mis à réagir avec
 20 200 ml d'éthanol absolu, sur un bain de glace ; lorsque tout le sodium est dissous, on retire la solution d'éthanolate de Na obtenu du bain de glace, et on lui ajoute 0,1 mole ou 10,5 g de sérine. Après 1/2 heure apparaît un précipité du dérivé sodique. On fait alors distiller l'éthanol à sec
 25 de façon à obtenir une poudre blanche, formée par le sel de Na de la sérine.

Cette poudre est mise en suspension dans du chloroforme, puis on y ajoute 0,1 mol, c'est-à-dire 12,9 g de $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ et l'on porte au reflux pendant 24 heures, ce qui produit
 30 la réaction :



35

Le condensat est obtenu avec un rendement de 97%, par rapport à la sérine mise en oeuvre, après séparation par filtration du précipité de NaCl et son rinçage au chloroforme. Le produit solide, ainsi préparé, présente les caractéristiques ci-après.

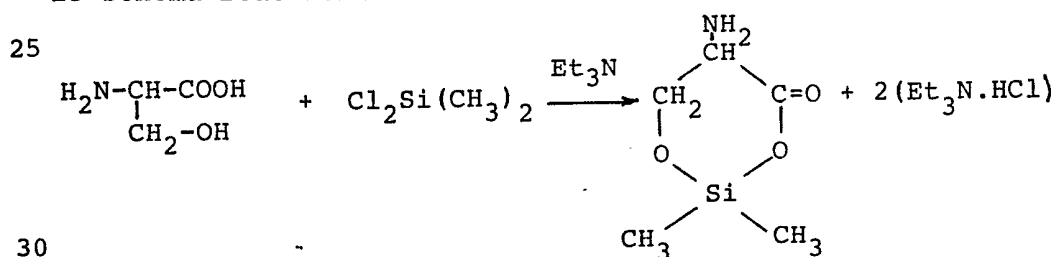
		<u>IR</u>			<u>RMN ¹H</u>
	C=O	1720 cm ⁻¹		CH ₃ -Si	0,38 ppm singulet
	CH ₃ -Si	800 cm ⁻¹ , 1260 cm ⁻¹		CH-N	4,52 ppm triplet
	NH ₂	3220 cm ⁻¹		CH ₂ -O	3,20 ppm doublet
10	CH	2900 cm ⁻¹		NH ₂	7,25 ppm multiplet

EXEMPLE 2

Comparatif

Condensation de la sérine avec du Cl₂Si(CH₃)₂, en présence d'un neutralisant, comme dans le brevet principal.

15 0,1 mole de sérine est mise en suspension dans 200 ml de CH₂Cl₂ auxquels est ajoutée 0,2 mole de triéthylamine. On ajoute ensuite, goutte-à-goutte, 0,11 mole de dichlorodiméthylsilane. Le mélange est porté au reflux du solvant pendant 12h, puis on le laisse revenir à tempéra-
 20 re ambiante. On filtre le mélange réactionnel, on lave le précipité formé avec du dichlorométhane, et on le sèche sous pression réduite. Le produit solide, obtenu avec un rendement de 71% sur la sérine, correspond au siloxane cyclique selon le schéma réactionnel :



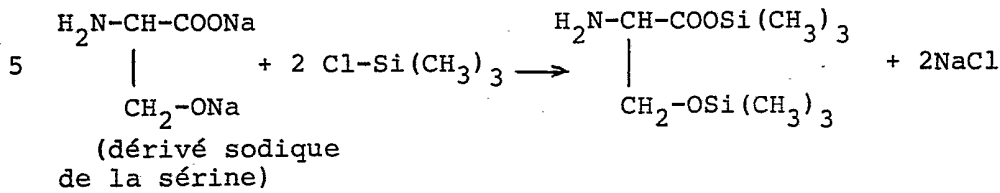
Les caractéristiques de ce condensat sont pratiquement les mêmes que pour celui de l'exemple 1 :

		<u>IR</u>			<u>RMN ¹H</u>
	C=O	1730 cm ⁻¹		CH ₃ -Si	0,35 ppm singulet
35	CH ₃ -Si	815 cm ⁻¹ , 1260 cm ⁻¹		CH-N	4,52 ppm triplet
	NH ₂	3200 cm ⁻¹		CH ₂ -O	3,25 ppm doublet
				NH ₂	7,3 ppm multiplet

mais le rendement de son obtention est bien plus bas, 71% contre 97% dans l'exemple 1, et la pureté moins bonne.

EXEMPLE 3

En suivant la technique de l'exemple 1, on a effectué une condensation selon la réaction :



Le produit solide, obtenu avec un rendement de 96%, présente 10 les caractéristiques suivantes.

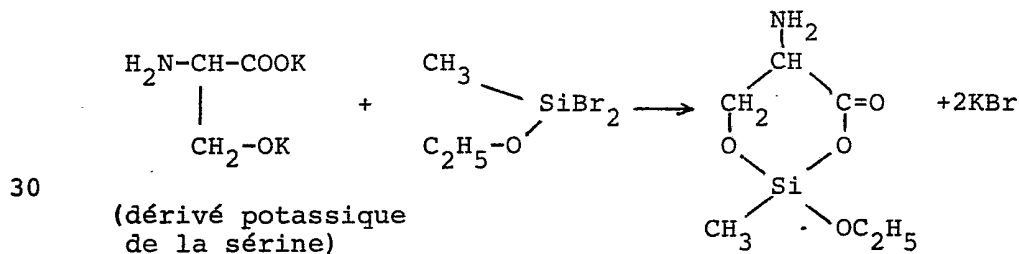
	<u>IR</u>	<u>RMN ¹H</u>
C=O	1730 cm ⁻¹	(CH ₃) ₃ -Si 0,39 ppm, singulet intégration relative 18
Si-O-C	1090 cm ⁻¹	NH ₂ 7,2 ppm, multiplet intégration relative 2
CH ₃ -Si	800 cm ⁻¹ , 1250 cm ⁻¹	CH-N 4,5 ppm, triplet intégration relative 1
NH ₂	3200 cm ⁻¹	CH ₂ -O 3,2 ppm, doublet intégration relative 2

20 On voit que le procédé de l'invention permet d'obtenir le composé voulu à groupe NH₂ libre, avec très bon rendement.

EXEMPLE 4

De façon analogue à celle de l'exemple 1, on effectuée la condensation :

25



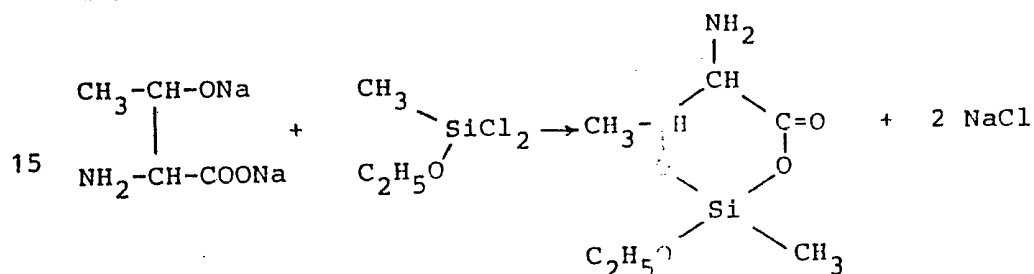
30

Le nouveau composé, solide, présente les caractéristiques suivantes :

		<u>IR</u>			<u>RMN</u>
	C=O	1730 cm ⁻¹		CH ₃ -Si	0,35 ppm singulet
	CH ₃ -Si	780 cm ⁻¹ , 1265 cm ⁻¹		CH-N	4,52 ppm triplet
	NH ₂	3200 cm ⁻¹		CH ₂ -O	3,20 ppm doublet
5	CH-	2950 cm ⁻¹		Et-O CH ₃	1,25ppm triplet
				CH ₂	3,75ppm quadruplet
				NH ₂	7,40ppm

EXEMPLE 5Condensation de la thréonine avec un silanol.

10 Le mode opératoire de l'exemple 1 est appliqué à la réaction :



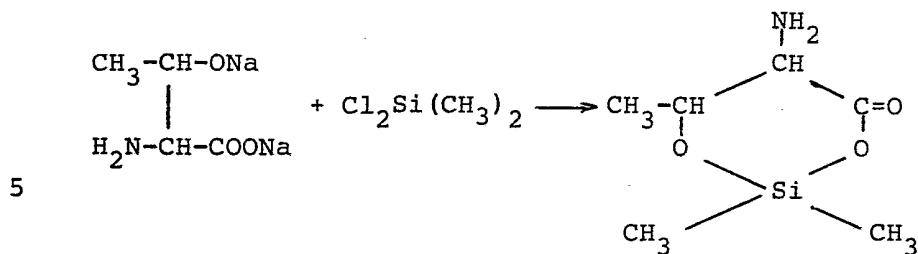
20 Le produit, obtenu avec un rendement de 95%, est solide et présente les caractéristiques suivantes :

		<u>IR</u>			<u>RMN</u>
	C=O	1720 cm ⁻¹		CH ₃ -CH	1,5ppm doublet
	CH ₃ -Si	800 cm ⁻¹ , 1260 cm ⁻¹		Me-CH-C	3,10 ppm multiplet
	NH ₂	3200 cm ⁻¹			(8 raies)
25	C-H	2900 cm ⁻¹		CH-N	4,42 ppm doublet
				CH ₃ -CH ₂ -O	1,25 ppm triplet CH ₃
					3,75ppm quadruplet CH ₂
				CH ₃ -Si	0,35 ppm singulet

EXEMPLE 6

30 La technique des exemples précédents est appliquée à la condensation du dérivé sodique de la thréonine avec du dichloro diméthyl silane.

On réalise ainsi la réaction :



Le produit formé, solide, est obtenu avec un rendement de 96% ; il présente les caractéristiques :

		<u>IR</u>			<u>RMN</u>
10	C=O	1750 cm ⁻¹		CH ₃ -CH	1,5 ppm doublet
	CH ₃ -Si	790 cm ⁻¹ , 1250 cm ⁻¹		Me-CH	3,05ppm multiplet
	NH ₂	3200 cm ⁻¹			
	CH	2900 cm ⁻¹		O	
				CH-N	4,42ppm doublet
				CH ₃ -Si	0,38 ppm singulet

15

REVENDEICATIONS

1. Procédé de condensation d'un composé organique du silicium, constitué par un silane, un siloxane, un silanol ou dérivé de silanol, avec un acide carboxylique pouvant porter un seconde carboxyle, un ou plusieurs OH ou/et NH₂,
5 au sein d'un liquide organique, anhydre, caractérisé en ce qu'au moins un des atomes d'hydrogène de groupe carboxylique ou/et d'hydroxyle a été préalablement remplacé par un cation métallique, tandis que le composé organique du Si porte au moins un atome ou groupe susceptible de se combi-
10 ner avec ce cation.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est aliphatique ou arylique.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que cet acide possède une seconde fonction carboxylique ou/et un hydroxyle.
15

4. Procédé suivant une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est un amino-acide.

20 5. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cation métallique est Na, K ou Li.

6. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le remplacement d'au moins un H d'un -COOH ou/et d'un -OH est réalisé par l'action d'un alcoolate métallique, en particulier d'éthanolate de Na, sur l'acide carboxylique.
25

7. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé à cation métallique de l'acide carboxylique est dissous ou dispersé, avec le composé du silicium, dans un liquide organique, et chauffé à reflux de ce dernier.
30

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le liquide organique est un hydrocarbure

halogéné, en particulier hydrocarbure en C₁ ou C₂ chloré, un hydrocarbure, tétrahydrofuranne, dioxane, acétonitrile ou diméthylformamide.

5 9. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de silicium est du type X_nSiR_(4-n) X étant un halogène, particulièrement Cl ou Br, R un radical aliphatique ou arylique, ou bien oxy-aliphatique ou oxy-arylique, et n un nombre de 1 à 3.

10 10. Procédé suivant une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est sous la forme d'un sel de métal alcalin de sérine, de thréonine ou de tyrosine.