

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 567 522

②1 N° d'enregistrement national :

85 09455

⑤1 Int Cl⁴ : C 07 F 7/08.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21 juin 1985.

③0 Priorité : US, 16 juillet 1984, n° 631.421.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 3 du 17 janvier 1986.

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

⑦1 Demandeur(s) : GENERAL ELECTRIC COMPANY. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Victoria Jean Eddy et John Edward Hall-
gren.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : M. Dugas, GETSCO.

⑤4 Procédé de fabrication de dianhydride de silylnorbornane.

⑤7 Procédé permettant d'obtenir des rendements supérieurs
à 95 %.

Ce procédé consiste à :

1. effectuer l'hydrosilylation de l'anhydride de norbornène
avec du diméthylchlorosilane en présence de platine comme
catalyseur et d'un solvant organique;
2. distiller sous vide le mélange résultant pour récupérer un
anhydride de diméthylchlorosilylnorbornane;
3. hydrolyser l'anhydride précédent à une température éle-
vée, et
4. chasser, sous pression réduite, les produits volatils du
mélange.

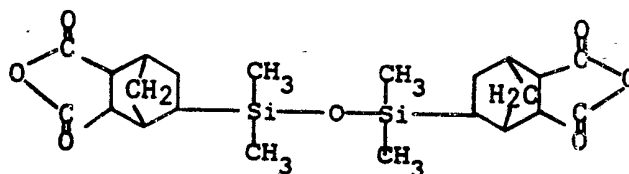
Application à la fabrication du dianhydride de 5,5'-(1,1,3,3-
tétraméthyl-1,3-disiloxanediylo)-bis-norbornane - 2,3-dicarboxy-
lique.

FR 2 567 522 - A1

D

1

Antérieurement à la présente invention, comme le montre le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 381 396, on préparait des anhydrides silylnorbornanedicarboxyliques en faisant réagir l'anhydride-2,3-dicarboxylique-5-norbornène ou "anhydride de norbornène" avec un silane comme le di-
 5 méthylchlorosilane et un solvant organique, par exemple le toluène, en présence d'un catalyseur de platine. On soumettait ensuite le mélange à une opération d'élimination des substances volatiles par distillation sous vide. On hydro-
 10 lysait ensuite l'anhydride diorganohalosilylnorbornane-2,3-dicarboxylique par exemple l'anhydride 5-diméthylchlorosilyl norbornane-2,3-dicarboxylique dans de l'eau à 0°C dans un solvant organique comme le tétrahydrofuranne. On chassait ensuite les substances volatiles du produit d'hydrolyse par
 15 distillation en le chauffant à température élevée, par exemple à 200°C sous pression réduite. On obtenait en un rendement de 80 %, le dianhydride 5,5'-(1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disiloxanediyl) bis(norbornane-2,3-dicarboxylique) répondant à la formule:



- 2 -

appelé ci-après "bisanhydride de siloxane norbornane".

La présente invention repose sur la découverte que l'on peut préparer le bisanhydride de siloxane norbornane en mettant tout d'abord en réaction de l'anhydride de norbornène et du diméthylchlorosilane en présence d'une quantité efficace de catalyseur de platine et d'un solvant organique, puis en distillant sous vide le mélange résultant pour produire de l'anhydride 5-diméthylchlorosilyl norbornane-2,3-dicarboxylique. On a trouvé, que, de manière inattendue, on obtenait, par hydrolyse de cet anhydride chlorosilylnorbornanedicarboxylique à une température comprise entre environ 100 et 180°C, alors qu'il se trouve à l'état fondu, et par l'élimination des substances volatiles présentes par distillation sous pression réduite, le bisanhydride de siloxane-norbornane, en un rendement dépassant 95%, et par exemple de 98%. De plus, on n'observe pas l'hydrolyse de l'anhydride d'acide, qui est une réaction bien connue.

La présente invention met au point un procédé de préparation de dianhydride disiloxanediylbis(norbornanedicarboxylique), qui comprend :

(1) l'hydrosilylation de l'anhydride 5-norbornène-2,3-dicarboxylique avec du diméthylchlorosilane en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur de platine et d'un solvant organique,

(2) la distillation sous vide du mélange de (1) pour recueillir l'anhydride 5-diméthylchlorosilyl-norbornane-2,3-dicarboxylique ;

(3) l'hydrolyse de l'anhydride 5-diméthylchlorosilyl-norbornane-2,3-dicarboxylique à une température comprise entre environ 100 et 180°C et

(4) l'élimination des substances volatiles du mélange de (3) par distillation sous pression réduite.

Le procédé de la présente invention permet non seulement d'obtenir le bisanhydride de siloxanenorbornane en un rendement optimum, mais aussi de recueillir un bisanhy-

dride dépourvu de catalyseurs et d'autres impuretés résiduelles.

L'expérience a montré que la réaction d'hydrosilylation entre l'anhydride 5-norbornène-2,3-dicarboxylique et le diméthylchlorosilane pouvait être facilitée en présence d'un solvant organique inerte, par exemple le diglyme, le toluène, le chlorobenzène, l'oxyde de diméthylque de l'éthylèneglycol, le tétrahydrofuranne, etc. On peut dissoudre le catalyseur de platine et l'anhydride norbornènedicarboxylique dans un solvant organique et les chauffer à une température d'environ 80°C. On peut ensuite maintenir la solution entre 70 et 100°C et ajouter le silane à une vitesse suffisante pour assurer un reflux modéré. Une fois la réaction terminée, on peut éliminer le solvant par distillation et isoler le produit et le purifier par distillation sous vide, par exemple sous une pression comprise entre environ 6,65 et 133 Pa.

On peut chauffer le chlorosilylnorbornane à une température d'environ 100-110°C et on peut ajouter un excès d'eau au chlorosilane alors qu'il se trouve à l'état fondu. Au bout d'une heure, on peut éliminer l'eau en excès sous pression réduite pour produire un solide vitreux incolore. La purification du solide vitreux par trituration avec de l'éther ou un autre solvant organique approprié permettra d'isoler le dianhydride disiloxanediylbis(norbornanedicarboxylique), un solide cristallin blanc présentant un point de fusion de 125-149°C, en rendement quantitatif.

On peut, par exemple, citer parmi les catalyseurs d'hydrosilylation que l'on peut utiliser dans la mise en pratique de la présente invention, des complexes de platine de siloxanes insaturés comme ceux que décrivent les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 775 452, 3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972. On utilisera une quantité efficace de catalyseur de platine, représentant d'environ 0,001 % à 0,1 % en poids de platine, exprimé par rapport au poids du mélange

d'hydrosilylation.

On donne l'exemple suivant dans le but d'illustrer la présente invention, mais il n'est pas supposé la limiter. Toutes les parties sont exprimées en poids.

5 Exemple

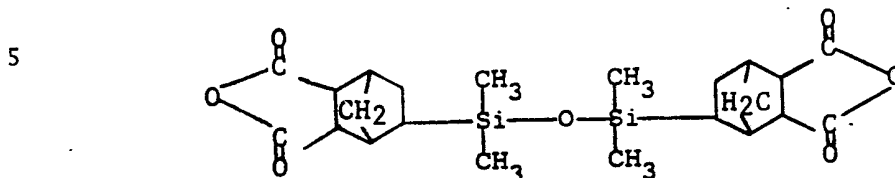
On a ajouté 500 ppm de platine sous la forme d'une solution à 5% d'un complexe de platine d'un siloxane insaturé, comme le décrit le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 775 452 à un mélange de 100 grammes d'anhydride 5-norbornène-2,3-dicarboxylique et de 100 ml de toluène que l'on agitait à 80°C. On avait séché le mélange anhydride norbornenedicarboxylique-toluène par distillation azérotropique. On a ajouté goutte à goutte au mélange résultant, 64 grammes de diméthylchlorosilane. On a ajouté le silane à la bouillie d'oléfine à une vitesse suffisante pour assurer un reflux modéré à une température du ballon de 80°C. Après l'addition du silane, qui a duré environ 1-2 heures, on a maintenu le mélange à 80°C pendant encore 4-6 heures. Pendant l'hydrosilylation de l'anhydride de norbornène, on agitait constamment le mélange. Une fois la réaction d'addition terminée, comme le montrait la disparition de la résonance oléfinique par RMN, on a fait refroidir le mélange à température ambiante. On a éliminé le solvant et les autres substances volatiles sous une pression d'environ 7980 Pa. On a purifié le produit résultant par distillation. Il présentait un point d'ébullition de 165-170°C (19,95 Pa). D'après le procédé de préparation, on a obtenu de l'anhydride 1-diméthylchlorosilyl-3,4-norbornane-dicarboxylique avec un rendement de 95%. Le produit présentait un point de fusion de 105-107°C.

On a ajouté 6,2 ml d'eau à 164,6 grammes d'anhydride 1-diméthylchlorosilyl-3,4-norbornanedicarboxylique que l'on agitait et que l'on chauffait dans un bain d'huile à 110-115°C. Au bout d'une heure, on a encore ajouté 1 ml d'eau et on a continué d'agiter pendant 2 heures en tout. On

a ensuite éliminé l'eau en excès par distillation sous vide. On a obtenu un solide vitreux dur lorsque l'on a refroidi le produit à la température de la glace carbonique. On a obtenu 145,5 g d'une poudre blanche finement divisée lorsque l'on a
5 trituré le produit avec de l'éther et qu'on l'a séché sous vide. Cela représentait un rendement de 98%. D'après le procédé de préparation et ses spectres, le produit était le bisanhydride de l'acide 1,3-bis(anhydride-3,4-dicarboxy-
lique)-1,1,3,3-diméthylsiloxane. Le point de fusion du
10 produit était de 125-148°C. le produit était dépourvu de catalyseur et d'autres impuretés résiduelles comme l'anhydride norbornènedicarboxylique comme le montrait la chromatographie en phase gazeuse et ionique.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de dianhydride de silyl-norbornane répondant à la formule :



caractérisé en ce qu'il comprend :

10 (1) l'hydroxilylation de l'anhydride 5-norbornène-2,3-dicarboxylique avec du diméthylchlorosilane en présence d'une quantité efficace d'un catalyseur de platine et d'un solvant organique,

(2) la distillation sous vide du mélange de (1)
15 pour recueillir l'anhydride 5-diméthylchlorosilyl-2,3-norbornane-dicarboxylique.

(3) l'hydrolyse de l'anhydride 5-diméthylchlorosilyl-2,3-norbornane-dicarboxylique à une température comprise entre environ 100 et 180°C et

20 (4) l'élimination des substances volatiles du mélange de (3) par distillation sous pression réduite.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le solvant est le toluène.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
25 en ce que le catalyseur de platine est un complexe de platine d'un siloxane insaturé.