

⑤④ Procédé d'hydrosilylation photocatalysé par un complexe de manganèse.

②② Date de dépôt : 18.01.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ELKEM SILICONES FRANCE SAS*
SAS —FR, Centre National de la Recherche
Scientifique Etablissement public national à caractère
administratif FR, Université Claude Bernard Lyon 1
Etablissement public national à caractère scientifique
culturel et professionnel FR et Ecole Supérieure
Chimie Physique Electronique Lyon - CPE Association
Déclarée — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 21.07.23 Bulletin 23/29.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 11.07.25 Bulletin 25/28.

⑦② Inventeur(s) : MIRGALET Raphaël, VIVIEN
Anthony, CAMP Clément, VEYRE Laurent et
THIEULEUX Chloé.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : *ELKEM SILICONES FRANCE SAS*
SAS, Centre National de la Recherche Scientifique Etablissement
public national à caractère administratif, Université Claude
Bernard Lyon 1 Etablissement public national à caractère
scientifique culturel et professionnel, Ecole Supérieure
Physique Electronique Lyon - CPE Association Déclarée.

⑦④ Mandataire(s) : *ELKEM SILICONES FRANCE SAS.*



Description

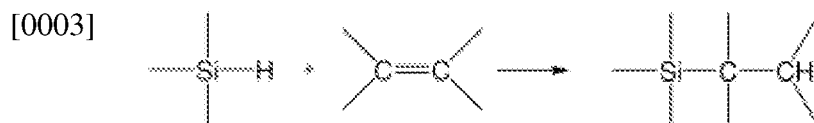
Titre de l'invention : Procédé d'hydrosilylation photocatalysé par un complexe de manganèse

Domaine technique

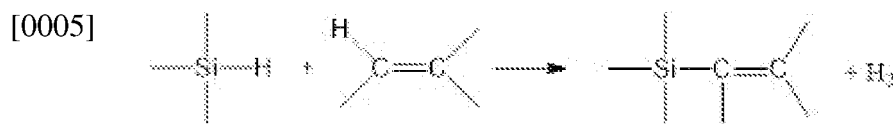
[0001] La présente invention concerne les réactions d'hydrosilylation entre un composé alcène monosubstitué et un composé comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium. Plus spécifiquement, l'invention concerne un procédé d'hydrosilylation photocatalysé par un complexe de manganèse. Cette réaction d'hydrosilylation entre un composé alcène et un composé comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium permet notamment le durcissement par réticulation de compositions silicones.

Etat de la technique antérieure

[0002] Lors d'une réaction d'hydrosilylation de composés alcènes (également appelée poly-addition), un composé comprenant au moins une double liaison réagit avec un composé comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle, c'est-à-dire un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium. Cette réaction peut par exemple être décrite par :



[0004] La réaction d'hydrosilylation peut s'accompagner de, voire parfois être remplacée par, une réaction de silylation déshydrogénante (également appelée déshydro-silylation). La réaction peut être décrite par :



[0006] La réaction d'hydrosilylation est notamment utilisée pour réticuler des compositions silicones comprenant des organopolysiloxanes portant des motifs alcényles et des organopolysiloxanes comprenant des fonctions hydrogénosilyles.

[0007] La réaction d'hydrosilylation de composés alcènes est typiquement réalisée par catalyse, à l'aide de catalyseurs métalliques ou organométalliques. Actuellement, le catalyseur approprié pour cette réaction est un catalyseur au platine. Ainsi, la plupart des procédés industriels d'hydrosilylation, en particulier d'alcènes, sont catalysés par l'acide hexachloroplatinique de Speier ou par le complexe de Pt(0) de Karstedt de formule générale $\text{Pt}_2(\text{divinyltétraméthyldisiloxane})_3$ (ou en abrégé $\text{Pt}_2(\text{DVTMS})_3$).

[0008] Au début des années 2000, la préparation de complexes de platine-carbène a permis

d'avoir accès à des catalyseurs plus stables (voir par exemple la demande de brevet WO 01/42258).

- [0009] Toutefois, l'utilisation de catalyseurs métalliques ou organométalliques au platine est toujours problématique. Il s'agit d'un métal cher et en voie de raréfaction et dont le coût fluctue énormément. Son utilisation à l'échelle industrielle est donc difficile. On souhaite donc diminuer autant que possible la quantité de catalyseur nécessaire à la réaction, sans pour autant diminuer le rendement et la vitesse de la réaction. De nombreuses études ont été réalisées pour trouver des alternatives au catalyseur de Karstedt.
- [0010] En 1966, dans le brevet américain US 3,271,362, le problème du remplacement de l'acide chloroplatinique comme catalyseur d'hydrosilylation était déjà évoqué. Les inventeurs de ce brevet proposaient l'utilisation d'un catalyseur métallique carbonylé choisi dans le groupe constitué par le cyclopentadiényle dicarbonyle de cobalt [$C_5H_5Co(CO)_2$], le décacarbonyle de dimanganèse [$Mn_2(CO)_{10}$] et l'octacarbonyle de dicobalt [$Co_2(CO)_8$]. Dans le seul mode de réalisation mettant en œuvre le décacarbonyle de dimanganèse, la réaction est conduite à 125°C et aucune indication précise n'est donnée sur le rendement de la réaction et la nature des produits de polyaddition.
- [0011] En 2021, Dong et al. décrit dans une publication scientifique (« Manganese-catalysed divergent silylation of alkenes », *Nature Chemistry* volume 13, pages 182-190 (2021)) un catalyseur à base de manganèse pour la déshydrosilylation et l'hydrosilylation d'alcène. $Mn_2(CO)_{10}$ est utilisé comme précurseur métallique et doit être associé à un ligand, de préférence un ligand JackiePhos pour favoriser la réaction d'hydrosilylation. La réaction est conduite à 120°C.
- [0012] Le décacarbonyle de dimanganèse a par ailleurs été décrit comme catalyseur dans d'autres réactions. On peut citer par exemple la publication scientifique de Liang et al (« Visible-Light-Initiated Manganese-Catalyzed E-Selective Hydrosilylation and Hydrogermylation of Alkyne », *Org. Lett.* 2019, 21, 8, 2750–2754), qui décrit l'utilisation de 10 mol.% de $Mn_2(CO)_{10}$ comme photocatalyseur de la réaction d'hydrosilylation d'alcynes. A l'inverse des alcènes, les alcynes ne peuvent pas subir de déshydrosilylation.
- [0013] C'est dans ce contexte que les inventeurs ont cherché un procédé plus efficace d'hydrosilylation de composés alcènes. Avantagusement, on souhaite que la réaction soit rapide et à température modérée, de préférence à température ambiante. De plus, on souhaite que la réaction d'hydrosilylation soit sélective, que les réactions de déshydrosilylation et/ou d'isomérisation du composé alcène soient réduites voire négligeables. Enfin, on souhaite que le catalyseur contienne un élément chimique abondant, peu coûteux et non toxique.

Résumé de l'invention

- [0014] De façon inattendue, les inventeurs ont découvert que la réaction d'hydrosilylation d'alcènes monosubstitués pouvaient être photocatalysée dans des conditions douces par des complexes de carbonyle de manganèse, avec d'excellents rendements et une excellente sélectivité. En particulier, cette réaction photocatalysée ne produit pas ou peu de produits de déshydrosilylation et/ou d'isomérisation du composé alcène monosubstitué.
- [0015] La présente invention a pour objet un procédé d'hydrosilylation d'un composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué, avec un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle, ledit procédé comprenant l'étape consistant à soumettre ledit composé insaturé (A) et ledit composé (B) à une irradiation en présence d'un photocatalyseur (C) consistant en un carbonyle de manganèse.
- [0016] La présente invention a également pour objet l'utilisation d'un carbonyle de manganèse comme photocatalyseur d'une réaction d'hydrosilylation d'un composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué, avec un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle.

Description détaillée de l'invention

- [0017] Sauf indication contraire, toutes les viscosités des huiles silicones dont il est question dans le présent document correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite « Newtonienne », c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, avec un viscosimètre Brookfield à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.
- [0018] Bien que non dessinées, les formes tautomères éventuelles des composés décrits dans le présent exposé sont incluses dans la portée de la présente invention.
- [0019] Dans la présente invention, un groupe alkyle peut être linéaire ou ramifié. Un groupe alkyle comprend de préférence entre 1 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 1 et 12 atomes de carbone, encore plus préférentiellement entre 1 et 6 atomes de carbone. Un groupe alkyle peut par exemple être choisi parmi les groupes suivants : méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, s-butyle, t-butyle, n-pentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, n-nonyl, n-decyle, n-undecyle et n-dodecyle.
- [0020] Dans la présente invention, un groupe cycloalkyle peut être monocyclique ou polycyclique, de préférence monocyclique ou bicyclique. Un groupe cycloalkyle comprend de préférence entre 3 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 3 et 8 atomes de carbone. Un groupe cycloalkyle peut par exemple être choisi parmi les groupes suivants : cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle,

cyclooctyle, adamantane et norborane.

[0021] Dans la présente invention, un groupe aryle peut être monocyclique ou polycyclique, de préférence monocyclique, et comprend de préférence entre 6 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 6 et 18 atomes de carbone. Un groupe aryle peut être non-substitué ou être substitué une ou plusieurs fois par un groupe alkyle. Le groupe aryle peut être choisi parmi les groupes phényle, naphthyle, anthracényle, phénanthryle, mésityle, tolyle, xylile, diisopropylphényle et triisopropylphényle.

[0022] Dans la présente invention, un groupe aryle-alkyle comprend de préférence entre 6 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 20 atomes de carbone. Un groupe aryl-alkyle peut par exemple être choisi parmi les groupes suivants : benzyle, phényléthyle, phénylpropyle, naphylméthyle, naphtyléthyle et naphtylpropyle.

[0023] Dans la présente invention, l'atome d'halogène peut par exemple être choisi dans le groupe constitué par le fluor, le brome, le chlore et l'iode, le fluor étant préféré. Un groupe alkyle substitué par le fluor peut par exemple être le trifluoropropyle.

[0024] La présente invention met en œuvre un photocatalyseur (C) consistant en un carbonyle de manganèse. Avantageusement, le manganèse est un élément naturel abondant et généralement considéré comme non-toxique dans la limite des doses qui en font un oligoélément. Dans la présente invention, le carbonyle de manganèse est un complexe métallique constitué d'un ou plusieurs atomes de manganèse et de ligands carbonyles liés au manganèse. Aucun autre type de ligand n'est lié au manganèse. De préférence, le carbonyle de manganèse est plus spécifiquement le décacarbonyle de dimanganèse, de formule chimique $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Avantageusement, il s'agit d'un produit commercial, peu coûteux et stable à l'air.

[0025] Le photocatalyseur (C) selon l'invention est avantageusement mis en œuvre sans ligand organique, notamment :

- sans ligand à base d'azote, tel que par exemple un ligand pyridine, et/ou
- sans ligand à base de phosphore, tel que par exemple un ligand phosphine, et/ou
- sans ligand de type acyl, et/ou
- sans ligand dicétone, tel que par exemple un ligand β -dicétone, et/ou
- sans ligand cyclopentadiényle, substitué ou non-substitué, et/ou
- sans ligand organométallique, tel que le triphénylarsine.

[0026] Le manganèse dans le complexe métallique est de préférence au degré d'oxydation 0. Ledit complexe métallique ne contient pas de ligand de type X, notamment de ligand halogène.

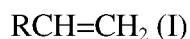
[0027] La concentration molaire en photocatalyseur (C) peut être de 0,01 mol.% à 15 mol.%, plus préférentiellement de 0,05 mol.% à 10 mol.%, plus préférentiellement de 0,1 mol.% à 5 mol.%, encore plus préférentiellement de 0,5 mol.% à 2 mol.%, par rapport au nombre de moles total d'insaturations portées par le composé insaturé (A).

Selon une variante préférée, dans le procédé selon l'invention, on ne met pas en œuvre de composés à base de platine, palladium, ruthénium ou rhodium. La quantité de composés à base de platine, palladium, ruthénium ou rhodium dans le milieu réactionnel est, par exemple, inférieure à 0,1% en poids par rapport au poids du photocatalyseur (C), de préférence inférieure à 0,01% en poids, et plus préférentiellement inférieure à 0,001% en poids.

[0028] La présente invention consiste en premier lieu en un procédé d'hydrosilylation d'un composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué, avec un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle, ledit procédé comprenant l'étape consistant à soumettre ledit composé insaturé (A) et ledit composé (B) à une irradiation en présence d'un photocatalyseur (C) tel que décrit ci-dessus.

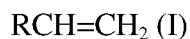
[0029] Le composé insaturé (A) mis en œuvre dans le procédé d'hydrosilylation selon l'invention est un composé chimique comprenant au moins une insaturation alcène monosubstituée ne faisant pas partie d'un cycle aromatique. Il peut être choisi parmi ceux connus de l'homme du métier et qui ne contiennent pas de fonction chimique réactive pouvant gêner, voire empêcher la réaction d'hydrosilylation.

[0030] Dans le présent texte, on entend par « alcène monosubstitué » ou « alcényle monosubstitué » une double liaison covalente entre deux atomes de carbone, ne faisant pas partie d'un cycle aromatique, les deux atomes de carbone étant liés à 3 atomes d'hydrogène et un radical monovalent différent de l'atome d'hydrogène. Le composé insaturé (A) mis en œuvre dans le procédé d'hydrosilylation selon l'invention peut être représenté par la formule générale (I) :



dans laquelle R représente un radical monovalent.

[0031] Selon un mode réalisation, le composé insaturé (A) comprend une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstitués et de 2 à 40 atomes de carbone. Le composé insaturé (A) peut être représenté par la formule générale (I) :



dans laquelle R représente un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par

- un groupe alkyle ayant entre 1 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 1 et 12 atomes de carbone, encore plus préférentiellement entre 1 et 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou le fluor, et éventuellement par un ou plusieurs groupes choisis parmi -OH et -OSiR'₃, dans lequel chaque R' représente, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle ;

- un groupe aryle ayant entre 6 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 6 et 18 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou le fluor, et éventuellement par un ou plusieurs groupes

choisis parmi -OH et -OSiR'₃, dans lequel chaque R' représente, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle ;

- un groupe aryle-alkyle comprend de préférence entre 6 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 20 atomes de carbone, éventuellement substitué sur sa partie aryle et/ou sur sa partie alkyle par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou le fluor, et éventuellement par un ou plusieurs groupes choisis parmi -OH et -OSiR'₃, dans lequel chaque R' représente, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle ;

- un groupe éther de formule -L-O-R'', dans lequel L représente une liaison ou un radical divalent, de préférence un groupe alkylène ayant de 1 à 12 atomes de carbone, encore plus préférentiellement entre 1 et 6 atomes de carbone, et R'' représente un groupe choisi parmi : un groupe alkyle ayant entre 1 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 1 et 12 atomes de carbone, encore plus préférentiellement entre 1 et 6 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou le fluor, et éventuellement par un ou plusieurs groupes choisis parmi -OH et -OSiR'₃, dans lequel chaque R' représente, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle ; un groupe aryle ayant entre 6 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 6 et 18 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou le fluor, et éventuellement par un ou plusieurs groupes choisis parmi -OH et -OSiR'₃, dans lequel chaque R' représente, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle ; et un groupe aryle-alkyle comprend de préférence entre 6 et 30 atomes de carbone, plus préférentiellement entre 7 et 20 atomes de carbone, éventuellement substitué sur sa partie aryle et/ou sur sa partie alkyle par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que le chlore ou le fluor, et éventuellement par un ou plusieurs groupes choisis parmi -OH et -OSiR'₃, dans lequel chaque R' représente, indépendamment les uns des autres, H ou un groupe alkyle ;

- un groupe ester de formule -L-O-C(O)-R'', dans lequel L et R'' ont la même définition que donnée ci-dessus.

[0032] Le composé insaturé (A) peut, de façon préférée, être un composé organique comprenant un groupe alcène monosubstitué choisi dans le groupe constitué par :

- les α -oléfines, de préférence le 1-octène et le 1-hexène,
- les α -oléfines chlorées, de préférence le chlorure d'allyle,
- les α -oléfines fluorées, de préférence de 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-1-heptène,
- l'alcool allylique,
- les éthers d'allyle, tels que l'éther d'allyle et de benzyle, les éthers d'allyle et d'alkyle en C₁-C₈, l'éther d'allyle et glycidyle, l'éther d'allyle et de pipéridine, préférentiellement l'éther d'allyle et de pipéridine stériquement encombrée, les éthers

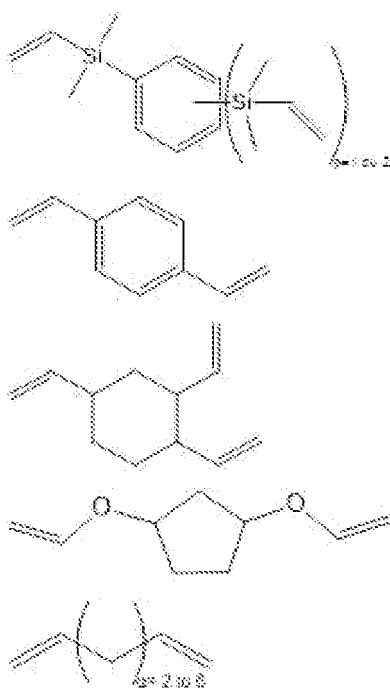
d'allyle et de silyle, préférentiellement l'éther d'allyle et de triméthylsilyle,

- les esters d'allyles, tels que l'acétate d'allyle,
- les styrènes,
- le 1,2-époxy-4-vinylcyclohexane,
- les acrylates d'alkyles en C₁ à C₄ et l'acide acrylique.

[0033] Le composé insaturé (A) peut être un disiloxane, tel que le vinyl-pentaméthyl-disiloxane et le divinyl-tétraméthyl-disiloxane.

[0034] Le composé insaturé (A) peut être choisi parmi les composés comprenant plusieurs fonctions alcènes monosubstituées, de préférence deux ou trois fonctions alcènes monosubstituées, et de façon particulièrement préférée, le composé (A) est choisi parmi les composés suivants :

[0035]



[0036] Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, le composé insaturé (A) peut être un composé organopolysiloxane comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées, de préférence au moins deux fonctions alcènes monosubstituées. La réaction d'hydrosilylation d'alcènes est l'une des réactions clés de la chimie des silicones. Elle permet non seulement la réticulation entre des organopolysiloxanes à fonctions SiH et des organopolysiloxanes à fonctions alcényles pour former des réseaux et apporter des propriétés mécaniques aux matériaux, mais également la fonctionnalisation des organopolysiloxanes à fonctions SiH pour modifier leurs propriétés physiques et chimiques.

[0037] Ledit composé organopolysiloxane peut être notamment formé :

- d'au moins deux motifs siloxyles de formule suivante : $Y_a R^1_b SiO_{(4-a-b)/2}$ dans laquelle :

Y est un groupe alcényle monosubstitué en C₂-C₁₂, de préférence vinyle,

R¹ est un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et les groupes aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et

a=1, 2 ou 3, de préférence a=1 ou 2, plus préférentiellement a=1 ; b=0, 1 ou 2 ; et la somme a+b=1, 2 ou 3 ; et

- éventuellement de motifs de formule suivante : R¹_cSiO_{(4-c)/2}

dans laquelle R¹ a la même signification que ci-dessus et c = 0, 1, 2 ou 3.

[0038] Il est entendu dans les formules ci-dessus que, si plusieurs groupes R¹ sont présents ou si plusieurs groupes Y sont présents, ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres. Préférentiellement R¹ peut représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyles ayant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène tel que le chlore ou le fluor, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone. R¹ peut avantageusement être choisi dans le groupe constitué par le méthyle, l'éthyle, le propyle, le 3,3,3-trifluoropropyle, le xylène, le toluène et le phényle.

[0039] Ces composés organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées peuvent présenter une structure linéaire, une structure cyclique ou une structure ramifiée.

[0040] Dans la présente invention :

- un motif siloxyle « M^{vi} » représente un motif siloxyle de formule YR¹₂SiO_{1/2} ou Y₂R¹SiO_{1/2},

- un motif siloxyle « M » représente un motif siloxyle de formule R¹₃SiO_{1/2},

- un motif siloxyle « D^{vi} » représente un motif siloxyle de formule YR¹SiO_{2/2},

- un motif siloxyle « D » représente un motif siloxyle de formule R¹₂SiO_{2/2},

- un motif siloxyle « T » représente un motif siloxyle de formule R¹SiO_{3/2},

- un motif siloxyle « Q » représente un motif siloxyle de formule SiO_{4/2},

les symboles Y et R¹ étant tels que décrits ci-dessus.

[0041] A titre d'exemples de motifs « M » et « M^{vi} » terminaux, on peut citer les groupes triméthylsiloxyle, diméthylphénylsiloxyle, diméthylvinylsiloxyle ou diméthylhexénysiloxyle.

[0042] A titre d'exemples de motifs « D » et « D^{vi} », on peut citer les groupes diméthylsiloxyle, méthylphénylsiloxyle, méthylvinylsiloxyle, méthylbuténysiloxyle, méthylhexénysiloxyle, méthyldécénysiloxyle ou méthyldécadiénysiloxyle.

[0043] Les composés organopolysiloxanes linéaires comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées sont essentiellement constitués de motifs siloxyles « D » et « D^{vi} » et de motifs siloxyles « M » et « M^{vi} ». Des exemples d'organopolysiloxanes linéaires pouvant être des composés organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs

fonctions alcènes monosubstituées selon l'invention sont :

- un poly(diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles ;
- un poly(diméthylsiloxane-co-méthylphénylsiloxane) à extrémités diméthyl-vinylsilyles ;
- un poly(diméthylsiloxane-co-méthylvinylsiloxane) à extrémités diméthyl-vinylsilyles ; et
- un poly(diméthylsiloxane-co-méthylvinylsiloxane) à extrémités triméthyl-silyles.

[0044] Dans la forme la plus recommandée, le composé organopolysiloxane comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées contient des motifs diméthylvinylsilyles terminaux. Encore plus préférentiellement, le composé organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées est un poly(diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles.

[0045] Une huile silicone a généralement une viscosité comprise entre 1 mPa.s et 2.000.000 mPa.s. De préférence, lesdits composés organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes sont des huiles silicones de viscosité dynamique comprise entre 20 mPa.s et 100.000 mPa.s, de préférence entre 20 mPa.s et 80.000 mPa.s à 25°C, et plus préférentiellement entre 100 mPa.s et 50.000 mPa.s.

[0046] Les composés organopolysiloxanes cycliques comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées sont essentiellement constitués de motifs siloxyles « D » et « D^{vi} » tels que décrits ci-avant. Un exemple d'organopolysiloxane cyclique pouvant être un composé organopolysiloxane comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées selon l'invention est le poly(méthylvinylsiloxane) cyclique.

[0047] Optionnellement, les composés organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées peuvent en outre contenir des motifs siloxyles « T » et/ou des motifs siloxyles « Q ». Les composés organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées présentent alors une structure ramifiée. Des exemples d'organopolysiloxanes ramifiés, également nommés résines, pouvant être des composés organopolysiloxanes comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées selon l'invention sont :

- MD^{vi}Q, où les groupes vinyles sont inclus dans les motifs D,
- MD^{vi}TQ, où les groupes vinyles sont inclus dans les motifs D,
- MM^{vi}Q, où les groupes vinyles sont inclus dans une partie des motifs M,
- MM^{vi}TQ, où les groupes vinyles sont inclus dans une partie des motifs M,
- MM^{vi}DD^{vi}Q, où les groupes vinyles sont inclus dans une partie des motifs M et D,
- et leurs mélanges.

[0048] De préférence, le composé organopolysiloxane comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées a une teneur massique en motif alcényle monosubstitué comprise entre 0,001% et 30%, de préférence entre 0,01% et 10%, de

préférence entre 0,02 et 5%.

[0049] Le composé insaturé (A) réagit selon la présente invention avec un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle.

[0050] Selon un mode de réalisation, le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé silane ou polysilane comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium. Par composé « silane », on entend dans la présente invention les composés chimiques comprenant un atome de silicium lié à quatre atomes d'hydrogènes ou à des substituants organiques. Par composé « polysilane », on entend dans la présente invention les composés chimiques possédant au moins un motif $\equiv\text{Si-Si}\equiv$. Parmi les composés silane, le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle peut être le phénylsilane ou un mono-, di- ou tri-alkylsilane, par exemple le triéthylsilane.

[0051] Selon un autre mode de réalisation, le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé organopolysiloxane comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium, également appelé organohydrogénopolysiloxane. Ledit organohydrogénopolysiloxane peut avantageusement être un organopolysiloxane formé :

- d'au moins deux motifs siloxyles de formule suivante : $\text{H}_d\text{R}^1\text{SiO}_{(4-d-e)/2}$ dans laquelle :

R^1 est un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et les groupes aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et

$d=1, 2$ ou 3 , de préférence $d=1$ ou 2 , plus préférentiellement $d=1$; $e=0, 1$ ou 2 ; et $d+e=1, 2$ ou 3 ; et

- éventuellement d'autres motifs de formule suivante : $\text{R}^1\text{SiO}_{(4-f)/2}$ dans laquelle R^1 a la même signification que ci-dessus, et $f = 0, 1, 2$, ou 3 .

[0052] Il est entendu dans les formules ci-dessus que, si plusieurs groupes R^1 sont présents, ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres. Préférentiellement R^1 peut représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyles ayant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène tel que le chlore ou le fluor, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone. R^1 peut avantageusement être choisi dans le groupe constitué par le méthyle, l'éthyle, le propyle, le 3,3,3-trifluoropropyle, le xyle, le tolyle et le phényle.

[0053] L'organohydrogénopolysiloxane peut présenter une structure linéaire, ramifiée, ou cyclique. Le degré de polymérisation est de préférence supérieur ou égal à 2. Généralement, il est inférieur à 5000.

- [0054] Dans ce qui suit, les motifs siloxyles « M », « D », « T » et « Q » sont tels que précédemment définis, et
- les motifs siloxyles « M' » représente un motif siloxyle de formule $HR^1_2SiO_{1/2}$,
 - les motifs siloxyles « D' » représente un motif siloxyle de formule $HR^1SiO_{2/2}$,
- le symbole R^1 étant tel que décrit ci-dessus.
- [0055] Lorsqu'il s'agit de polymères linéaires, ceux-ci sont essentiellement constitués de motifs siloxyles choisis parmi les motifs siloxyles « D » et « D' », et de motifs siloxyles terminaux « M » et « M' ». Des exemples d'organohydrogénopolysiloxanes pouvant être des composés (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle selon l'invention sont :
- un poly(diméthylsiloxane) à extrémités hydrogénodiméthylsilyles ;
 - un poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane) à extrémités triméthylsilyles ;
 - un poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane) à extrémités hydrogénodiméthylsilyles ; et
 - un poly(méthylhydrogénosiloxane) à extrémités triméthylsilyles.
- [0056] Lorsque l'organohydrogénopolysiloxane présente une structure cyclique, il est essentiellement constitué de motifs siloxyles choisis parmi les motifs siloxyles « D » et « D' ». Un exemple d'organohydrogénopolysiloxane cyclique pouvant être un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle selon l'invention est un poly(méthylhydrogénosiloxane) cyclique.
- [0057] Lorsque l'organohydrogénopolysiloxane présente une structure ramifiée, il est choisi de préférence parmi le groupe constitué par les résines silicones de formules suivantes :
- $M'Q$ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par les groupes M,
 - $MM'Q$ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des motifs M,
 - $MD'Q$ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par les groupes D,
 - $MDD'Q$ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des groupes D,
 - $MM'TQ$ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des motifs M,
 - $MM'DD'Q$ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des motifs M et D,
 - et leurs mélanges.
- [0058] De préférence, le composé organohydrogénopolysiloxane a une teneur massique en

fonctions hydrogénosilyle Si-H comprise entre 0,2% et 91%, plus préférentiellement entre 3% et 80%, et encore plus préférentiellement entre 15% et 70%.

[0059] Selon un mode de réalisation particulier de la présente invention, il est possible que le composé insaturé (A) et le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle soient un seul et même composé, comprenant d'une part au moins une fonction alcène monosubstituée, et d'autre part au moins un atome de silicium et au moins un atome d'hydrogène lié à l'atome de silicium. Ce composé peut alors être qualifié de « bifonctionnel », et il est susceptible de réagir avec lui-même par réaction d'hydrosilylation. L'invention peut donc aussi concerner un procédé d'hydrosilylation d'un composé bifonctionnel avec lui-même, ledit composé bifonctionnel comprenant d'une part au moins une fonction alcène monosubstituée, et d'autre part au moins un atome de silicium et au moins un atome d'hydrogène lié à l'atome de silicium, ledit procédé étant photocatalysé par le photocatalyseur (C) tel que décrit ci-dessus.

[0060] Des exemples d'organopolysiloxanes pouvant être des composés bifonctionnels sont :

- un poly(diméthylsiloxane-co-hydrogénométhylsiloxane-co-vinylméthyl-siloxanes) à extrémités diméthylvinylsilyles ;

- un poly(diméthylsiloxane-co-hydrogénométhylsiloxane-co-vinylméthyl-siloxanes) à extrémités diméthylhydrogénosilyles ; et

- un poly(diméthylsiloxane-co-hydrogénométhylsiloxane-co-propylglycidylétherméthylsiloxane) à extrémités triméthylsilyles.

[0061] Lorsqu'il est question de la mise en œuvre du composé insaturé (A) et du composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle, l'homme du métier comprend qu'on entend également la mise en œuvre d'un composé bifonctionnel.

[0062] Les quantités de composé (A) et de composé (B) peuvent être contrôlées de façon à ce que le rapport molaire des fonctions hydrogénosilyles des composés (B) sur les fonctions alcènes monosubstituées des composés (A) soit de préférence compris entre 1:10 et 10:1, de façon plus préférée entre 1:5 et 5:1, de façon plus préférée entre 1:3 et 3:1, et de façon encore plus préférée entre 1:2 et 2:1.

[0063] Le procédé selon la présente invention comprenant l'étape consistant à soumettre ledit composé insaturé (A) et ledit composé (B) à une irradiation en présence du photocatalyseur (C).

[0064] L'irradiation est de préférence une exposition à un rayonnement UV et/ou visible. Dans le présent texte, « UV » signifie ultra-violet. Un rayonnement ultra-violet est défini comme un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre environ 100 nm et environ 400 nm, soit en deçà du spectre de la lumière visible. Au sein des UV, on peut définir les UV-A, dont la longueur d'onde est comprise entre

environ 315 nm et environ 400 nm, les UV-B, dont la longueur d'onde est comprise entre environ 280 nm et environ 315 nm, et les UV-C, dont la longueur d'onde est comprise entre environ 100 nm et environ 280 nm. Un rayonnement visible est défini comme un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre environ 400 nm et environ 800 nm. De préférence, l'irradiation est faite par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, ou entre 200 nm et 420 nm, ou entre 250 nm et 405 nm.

- [0065] Le rayonnement peut être émis par des lampes à vapeur de mercure dopées ou non dont le spectre d'émission s'étend de 100 nm à 450 nm. Des sources lumineuses telles que des LED qui délivrent une lumière UV ou visible ponctuelle peuvent aussi être employées. De plus, dans le présent texte, « LED » est l'abrégié bien connu de l'homme du métier pour « diode électroluminescente » (également DEL en français).
- [0066] Selon un mode de réalisation, l'irradiation est effectuée avec un rayonnement UV dont la source est une lampe UV-LED. Ladite lampe UV-LED peut émettre un rayonnement de longueur d'onde 365 nm, 385 nm, 395 nm ou 405 nm. De préférence, la lampe UV-LED est une lampe émettant à 395 nm. La puissance de la lampe UV-LED est de façon préférée comprise entre 2 W/m² et 200 000 W/m².
- [0067] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape d'irradiation est mise en œuvre sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, sous argon ou sous air appauvri en oxygène.
- [0068] L'étape d'irradiation est mise en œuvre à une température comprise entre 0°C et 60°C, de façon plus préférée entre 15°C et 60°C, de façon plus préférée entre 20°C et 40°C, et de façon encore plus préférée à température ambiante, soit typiquement environ 25°C.
- [0069] La réaction d'hydrosilylation peut être réalisée dans un solvant ou en l'absence de solvant. Des solvants appropriés sont des solvants miscibles avec le composé (B). Par exemple, le solvant peut être choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures aliphatiques, tels que le pentane, l'hexane, l'heptane, le cyclohexane, la décane, et les huiles de paraffines ; les hydrocarbures aromatiques, tels que le toluène, et le xylène ; les mélanges d'hydrocarbures d'origine minérale ou de synthèse, tels que le white-spirit ; les éthers, tels que le tétrahydrofurane, le dioxane, le diéthyléther et le diphenyléther ; les hydrocarbures chlorés, tels que le chlorure de méthylène, le 1,2-dichloroéthane, le perchloroéthylène et le chlorobenzène ; les esters, tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle et la butyrolactone ; l'acétonitrile ; le diméthylformamide ; le diméthylsulfoxyde ; la N-méthylpyrrolidone ; les polyéthylène glycols ; et leurs mélanges. De préférence, le solvant peut être choisi dans le groupe constitué par les hydrocarbures aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés, et plus préférentiellement dans le groupe constitué par l'hexane, le cyclohexane, la décane, et le toluène. En variante, le solvant peut être choisi parmi les

silicones volatiles, l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D4), le décaméthylcyclopentasiloxane (D5), les huiles polydiméthylsiloxanes (PDMS), les huiles polyphénylméthylsiloxanes (PPMS) ou leurs mélanges. En variante, un des réactifs, par exemple le composé insaturé (A), peut jouer le rôle de solvant. De préférence, on évitera l'utilisation de solvants organiques préjudiciables à l'environnement et à la santé des travailleurs des ateliers de fabrication.

[0070] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les composés (A) et (B) mis en œuvre sont choisis parmi les organopolysiloxanes tels que définis ci-dessus. Dans ce cas, un réseau en trois dimensions se forme, ce qui conduit au durcissement de la composition. La réticulation implique un changement physique progressif du milieu constituant la composition. Par conséquent, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour obtenir des élastomères, des gels, des mousses etc. On obtient dans ce cas, un matériau silicone réticulé. On entend par « matériau silicone réticulé » tout produit à base de silicone obtenu par réticulation et/ou durcissement de compositions comprenant des organopolysiloxanes possédant au moins deux liaisons insaturées et des organopolysiloxanes possédant au moins trois motifs hydrogénosilylés. Le matériau silicone réticulé peut par exemple être un élastomère, un gel ou une mousse.

[0071] Toujours selon ce mode préféré de réalisation du procédé selon l'invention, où les composés (A) et (B) sont choisis parmi les organopolysiloxanes tels que définis ci-dessus, on peut mettre en œuvre des additifs fonctionnels habituels dans les compositions silicones. Comme familles d'additifs fonctionnels usuels, on peut citer :

- les charges,
- les promoteurs d'adhérence,
- les inhibiteurs ou retardateurs de la réaction d'hydrosilylation,
- les modulateurs d'adhérence,
- les résines silicones,
- les additifs pour augmenter la consistance,
- les pigments (organiques ou minéraux), et
- les additifs de tenue thermique, de tenue aux huiles ou de tenue au feu, par exemple les oxydes métalliques.

[0072] La charge éventuellement prévue est de préférence minérale. La charge peut être un produit très finement divisé dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 μm . La charge peut être notamment siliceuse. S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante. Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges. Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm (micromètres) et une surface spécifique BET supérieure à 30 m^2/g , de préférence comprise entre 30 et 350 m^2/g . Les

charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées. Ces silices peuvent être incorporées telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, le tétraméthyldivinylidisilazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthyldiméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane, et leurs mélanges. En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le carbonate de calcium, éventuellement traité en surface par un acide organique ou par un ester d'un acide organique, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutil, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, le sulfate de baryum et les microbilles de verre. Ces charges sont plus grossières avec généralement un diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1 μm et une surface spécifique généralement inférieure à 30 m^2/g . Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage. De préférence, la charge est de la silice, et encore plus préférentiellement de la silice de combustion. Avantageusement, la silice a une surface spécifique BET comprise entre 75 et 410 m^2/g . Une composition silicone peut comprendre entre 5 et 20 % en poids de charge par rapport au poids total de la composition silicone. Avantageusement, la composition silicone peut comprendre entre 8 et 15 % en poids de charge.

- [0073] La découverte de ce nouveau procédé d'hydrosilylation photocatalysé dans des conditions douces selon la présente invention permet d'envisager de nombreuses applications.
- [0074] Selon un premier mode de réalisation, le procédé d'hydrosilylation selon la présente invention peut être utilisée pour la fonctionnalisation d'organopolysiloxanes à fonctions SiH. La fonctionnalisation a pour objectif de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques desdits d'organopolysiloxanes, et de produire de nouveaux composés aux propriétés améliorés. Selon ce mode de réalisation, le composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué est choisi parmi les composés insaturés comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstitués et de 2 à 40 atomes de carbone, et le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé organopolysiloxane comprenant au moins un atome

d'hydrogène lié à un atome de silicium. On peut décrire un procédé de fonctionnalisation d'organopolysiloxanes à fonctions SiH, caractérisé en ce que la réaction d'addition entre des organopolysiloxanes à fonctions SiH et des composés insaturés (A) comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstitués et de 2 à 40 atomes de carbone est obtenue par le procédé d'hydrosilylation tel que décrit ci-avant.

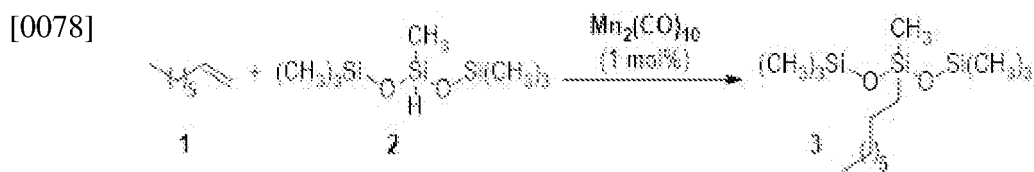
[0075] Selon un autre mode de réalisation particulièrement préféré, le procédé d'hydrosilylation selon la présente invention peut être utilisée pour la réticulation entre des organopolysiloxanes à fonctions SiH et des organopolysiloxanes à fonctions alcényles pour former des réseaux et apporter des propriétés mécaniques aux matériaux. Selon ce mode de réalisation, le composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué est un composé organopolysiloxane comprenant au moins deux fonctions alcènes monosubstitués, et le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé organopolysiloxane comprenant au moins trois atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium. On peut décrire un procédé de préparation de matériaux silicones réticulés caractérisé en ce que la réaction de réticulation entre des organopolysiloxanes à fonctions SiH et des organopolysiloxanes à fonctions alcényles est obtenue par le procédé d'hydrosilylation tel que décrit ci-avant. Les matériaux silicones réticulés ainsi obtenus peuvent être utilisés dans différentes applications, notamment :

- des applications de type « coating », où un support est recouvert d'un revêtement silicone ;
- des applications dans le domaine de l'électronique, par exemple pour la préparation de revêtements enrobants (« conformal coatings » selon la terminologie anglo-saxonne) de circuits imprimés, et pour le remplissage (« potting » selon la terminologie anglo-saxonne) de microcircuits et de composants électroniques tels que les IGBT ;
- les procédés de fabrication additive (aussi connus comme des procédés d'impression 3D) mettant en œuvre la photopolymérisation.

[0076] D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Exemples

[0077] Exemples 1-3 et Comparatifs 1-3 : Hydrosilylation du 1-octène (1) avec le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl-trisiloxane (2)



[0079] Le 1-octène (1) et le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl-trisiloxane (2) ont été introduits dans un vial de 4 mL sous atmosphère d'argon à température ambiante. Une solution de dé-

cacarbonyle de dimanganèse $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dans du toluène a été injectée dans le vial et du toluène a été ajouté. Concentration finale en $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (par rapport au 1-octène) = 1 mol%.

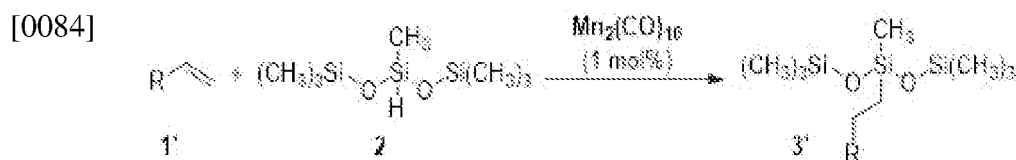
[0080] Dans les exemples 1, 2 et 3, le mélange réactionnel a été placé sous lumière UV pendant 4 heures (300 W, $\lambda = 250\text{-}420$ nm). Dans les exemples comparatifs 1, 2 et 3, le mélange réactionnel n'a pas été irradié, mais a été chauffé pendant 24 heures. Les concentrations des réactifs et les conditions de la réactions sont telles qu'indiquées dans le Tableau 1, ainsi que les rendements en produit d'hydrosilylation (**3**) et en produit de l'isomérisation de (**1**) (déterminés par chromatographie phase gaz, calculé par rapport au 1-octène).

[0081] [Tableaux1]

	Conditions	Conc. (1)	Conc. (2)	Rendement en (3)	Isomérisation de (1)
Ex.1	UV, 4 h	0,825 M	1,650 M	94%	pas de produit
Ex.2	UV, 4 h	1,650 M	1,650 M	78%	1%
Ex.3	UV, 4 h	3,3 M	1,650 M	86%	3%
Comp.1	30°C, 24 h	0,825 M	1,650 M	pas de produit	pas de produit
Comp.2	60°C, 24 h	0,852 M	1,650 M	pas de produit	pas de produit
Comp.3	100°C, 24 h	0,825 M	1,650 M	pas de produit	pas de produit

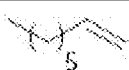
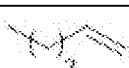
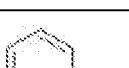
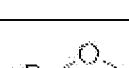
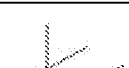
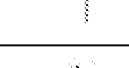
[0082] Les exemples 1, 2 et 3 montrent que la réaction d'hydrosilylation entre le 1-octène (**1**) et le 1,1,1,3,5,5,5-heptaméthyl-trisiloxane (**2**) photocatalysée par $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ permet d'obtenir un produit (**3**) avec d'excellent rendement et une excellente sélectivité, dans des conditions de réaction douces (4 heures à température ambiante). A l'inverse, le catalyseur ne montre pas d'activité par activation thermique (exemples comparatifs 1, 2 et 3).

[0083] Exemples 4-12 et Comparatifs 4-6 : Hydrosilylation de différents alcènes (**1'**)



[0085] Le même mode opératoire décrit à l'exemple 1 (UV, 4h) a été suivi en faisant varier la structure du composé alcène (**1'**) comme indiqué dans le Tableau 2 ci-dessous. Le rendement en produit d'hydrosilylation (**3'**) (déterminés par chromatographie phase gaz, calculé par rapport à l'alcène) est indiqué dans le Tableau 2.

[0086] [Tableaux2]

	Alcène (1')	Rendement en (3')
Ex.4		94%
Ex.5		>99%
Ex.6		>99%
Ex.7		>99%
Ex.8		80%
Ex.9		>99%
Ex.10		70%
Ex.11		77%
Ex.12		47%
Comp.4		pas de produit
Comp.5		pas de produit
Comp.6		pas de produit

[0087] Dans les exemples 4 à 12, les produits d'hydrosilylation ont été obtenus avec une excellente sélectivité. Aucune isomérisation C=C ni aucun produit de scission de la liaison C-O n'a été observé. Par contre, le produit d'hydrosilylation n'est pas obtenu à partir d'alcènes gem-disubstitués (exemples comparatif 4 et 5) ou à partir d'alcène interne (exemple comparatif 6).

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'hydrosilylation d'un composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué, avec un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle, ledit procédé comprenant l'étape consistant à soumettre ledit composé insaturé (A) et ledit composé (B) à une irradiation en présence d'un photocatalyseur (C) consistant en un carbonyle de manganèse.
- [Revendication 2] Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1, caractérisé en ce que le carbonyle de manganèse est le décacarbonyle de dimanganèse, de formule chimique $[Mn_2(CO)_{10}]$.
- [Revendication 3] Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le composé insaturé (A) est un composé organique comprenant un groupe alcène monosubstitué choisi dans le groupe constitué par :
- les α -oléfines, de préférence le 1-octène et le 1-hexène,
 - les α -oléfines chlorées, de préférence le chlorure d'allyle,
 - les α -oléfines fluorées, de préférence de 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-1-heptène,
 - l'alcool allylique,
 - les éthers d'allyle, tels que l'éther d'allyle et de benzyle, les éthers d'allyle et d'alkyle en C_1 - C_8 , l'éther d'allyle et glycidyle, l'éther d'allyle et de pipéridine, préférentiellement l'éther d'allyle et de pipéridine stériquement encombrée, les éthers d'allyle et de silyle, préférentiellement l'éther d'allyle et de triméthylsilyle,
 - les esters d'alkyles, tels que l'acétate d'allyle,
 - les styrènes,
 - le 1,2-époxy-4-vinylcyclohexane,
 - les acrylates d'alkyles en C_1 à C_4 et l'acide acrylique.
- [Revendication 4] Procédé d'hydrosilylation selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le composé insaturé (A) est un composé organopolysiloxane comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstituées, de préférence au moins deux fonctions alcènes monosubstituées.
- [Revendication 5] Procédé d'hydrosilylation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé organopolysiloxane comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium.

- [Revendication 6] Procédé d'hydrosilylation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'irradiation est faite par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, ou entre 200 nm et 420 nm, ou entre 250 nm et 405 nm.
- [Revendication 7] Procédé d'hydrosilylation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'irradiation est effectuée avec un rayonnement UV dont la source est une lampe UV-LED.
- [Revendication 8] Procédé d'hydrosilylation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'irradiation est mise en œuvre à une température comprise entre 0°C et 60°C, de façon plus préférée entre 15°C et 60°C, de façon plus préférée entre 20°C et 40°C, et de façon encore plus préférée à température ambiante.
- [Revendication 9] Procédé d'hydrosilylation selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 6, 7 et 8, pour la fonctionnalisation d'organopolysiloxanes à fonctions SiH, caractérisé en ce que le composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué est choisi parmi les composés insaturés comprenant une ou plusieurs fonctions alcènes monosubstitués et de 2 à 40 atomes de carbone, et le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé organopolysiloxane comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium.
- [Revendication 10] Procédé d'hydrosilylation selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 6, 7 et 8, pour la préparation de matériaux silicones réticulés, caractérisé en ce que le composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué est un composé organopolysiloxane comprenant au moins deux fonctions alcènes monosubstituées, et le composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle est un composé organopolysiloxane comprenant au moins trois atomes d'hydrogène liés à un atome de silicium.
- [Revendication 11] Utilisation d'un carbonyle de manganèse comme photocatalyseur d'une réaction d'hydrosilylation d'un composé insaturé (A) comprenant au moins une fonction alcène monosubstitué, avec un composé (B) comprenant au moins une fonction hydrogénosilyle.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WEBER STEFAN ET AL: "Manganese-Catalyzed Dehydrogenative Silylation of Alkenes Following Two Parallel Inner-Sphere Pathways",
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,
vol. 143, no. 42,
13 octobre 2021 (2021-10-13), pages
17825-17832, XP055962207,
ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.1c09175
Extrait de l'Internet:
URL: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jacs.1c09175>>

WO 2014/096719 A2 (BLUESTAR SILICONES
FRANCE [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR])
26 juin 2014 (2014-06-26)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT