

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/090551 A1

(43) Date de la publication internationale
25 juin 2015 (25.06.2015)

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 183/04 (2006.01) C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/003352

(22) Date de dépôt international :
15 décembre 2014 (15.12.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
13/63276 20 décembre 2013 (20.12.2013) FR

(71) Déposant : **BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS**
[FR/FR]; 21, avenue Georges Pompidou, F-69003 Lyon
(FR).

(72) Inventeurs : **POUGET, Emmanuel**; 46 rue Saint Maurice,
F-69008 Lyon (FR). **PIBRE, Guillaume**; 3 rue Camille
Desmoulins, F-69007 Lyon (FR). **MARROT, Sebastien**;
16 rue Santos Dumont, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; BLUESTAR SILI-
CONES FRANCE SAS, Service Brevets, 55 avenue des
Frères Perret, F-69190 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : NOVEL PHOTOACTIVATABLE SYSTEM FOR INHIBITING HYDROSILYLATION

(54) Titre : NOUVEAU SYSTEME D'INHIBITION D'HYDROSILYLATION PHOTOACTIVABLE

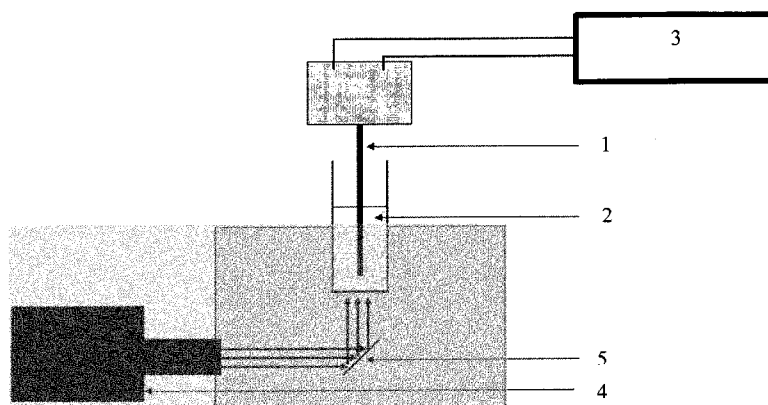


Figure 1

(57) Abstract : The present invention relates to a hardenable silicone composition including an irradiation-activated system for temporarily inhibiting the hydrosilylation reaction. Said system includes at least one inhibitor selected from among α -acetylenic alcohols, α - α -acetylenic diesters, conjugated ene-yne compounds, α -acetylenic ketones, acrylonitriles, maleates, fumarates, the mixture thereof, at least one photoinitiator, and tris(trimethylsilyl)silane (TTMSS). The invention also relates to a method for preparing a silicone coating and hard elastomer materials provided comprising said silicone composition.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2015/090551 A1

La présente invention a pour objet une composition silicone durcissable comprenant un système d'inhibition temporaire de la réaction d'hydrosilylation à activation par irradiation comprenant au moins un inhibiteur choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci, au moins un photoamorceur, et du tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS). L'invention concerne un procédé de préparation d'un revêtement silicone et de matériaux élastomères durs avec ladite composition silicone.

NOUVEAU SYSTEME D'INHIBITION D'HYDROSILYLATION PHOTOACTIVABLE

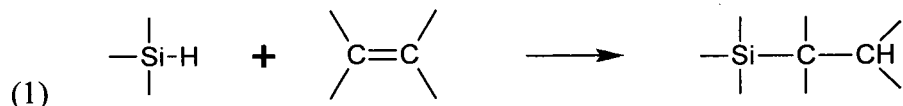
DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention s'inscrit dans le domaine technique de la préparation de compositions silicones. Plus spécifiquement, la présente invention concerne des compositions silicones durcissables comprenant un nouveau système d'inhibition des réactions d'hydrosilylation.

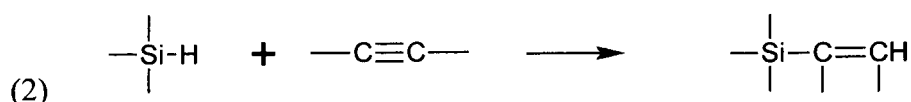
10 ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Dans le domaine des silicones, l'hydrosilylation, également appelée polyaddition, est une réaction majeure.

- Lors d'une réaction d'hydrosilylation, un composé comprenant au moins une insaturation réagit avec un composé comprenant au moins un atome d'hydrogène lié à un atome de silicium. Cette réaction peut par exemple être décrite par l'équation réactionnelle (1) dans
15 le cas d'une insaturation de type alcène :



ou par l'équation réactionnelle (2) dans le cas d'une insaturation de type alcyne :



- 20 L'hydrosilylation permet donc d'une part d'accéder à des silanes ou siloxanes fonctionnalisés, et d'autre part de former des réseaux silicones par réticulation entre des polysiloxanes comprenant des motifs Si-H et des polysiloxanes comprenant des motifs Si-vinyle. Une application classique de cette réaction est la formation de revêtements ou de films silicones anti-adhérents sur des supports en papiers ou en polymères.
- 25 Les réactions d'hydrosilylation sont classiquement réalisées par catalyse. Typiquement, le catalyseur approprié pour cette réaction est un catalyseur au platine, tel que par

exemple l'acide chloroplatinique hexahydrate ou le catalyseur de Karstedt qui est constitué de complexes de platine avec du divinyltétraméthylsiloxane comme ligand (voir par exemple dans le brevet US 3 775 452). En faible quantité, ce catalyseur permet d'effectuer des réactions d'hydrosilylation à température ambiante avec une cinétique
5 rapide, de l'ordre de quelques minutes.

Afin d'avoir le temps de préparer, transporter et mettre en œuvre la composition avant son durcissement, il est souvent nécessaire d'inhiber temporairement la réaction d'hydrosilylation. Par exemple, lorsqu'on souhaite revêtir un substrat papier ou polymère d'un revêtement silicone anti-adhérent, la composition silicone est formulée pour former
10 un bain qui doit rester liquide à température ambiante pendant plusieurs heures avant d'être déposée sur le substrat. Ce n'est qu'après ce dépôt que l'on souhaite que le durcissement par hydrosilylation se produise. Des inhibiteurs de réaction d'hydrosilylation peuvent être de plusieurs sortes. Les plus répandus sont des inhibiteurs thermiques. Maintenus à température ambiante, ils inhibent la réaction d'hydrosilylation.
15 En élevant la température du milieu réactionnel, on désactive l'inhibition et on active la réaction d'hydrosilylation. Classiquement, l'activation thermique est réalisée en introduisant les substrats revêtus de la composition silicone durcissable dans des fours d'enduction dont la température est maintenue entre 100°C et 150°C. Des exemples d'inhibiteurs thermiques et de leur utilisation sont décrits dans les demandes de brevets
20 WO 2011/076710, WO 2012/085364 et WO2012/175825. L'inconvénient majeur de l'activation thermique de l'hydrosilylation est qu'elle ne peut pas être utilisée sur un substrat ne résistant pas à la chaleur.

Pour résoudre ce problème, il a été proposé de mettre en œuvre des réactions d'hydrosilylation que l'on peut déclencher par exposition à un rayonnement UV. Pour
25 cela, une solution consiste à disposer d'un catalyseur d'hydrosilylation spécifique activable par rayonnement UV, comme décrit par exemple dans la demande internationale de brevet WO 92/10529. Une autre solution consiste à utiliser un catalyseur d'hydrosilylation classique et de lui adjoindre un photoinhibiteur : le photoinhibiteur a pour fonction d'empêcher la réaction d'hydrosilylation lorsqu'il est
30 présent dans le milieu réactionnel. Par contre, à la différence de l'inhibiteur thermique, un photoinhibiteur est désactivé non pas par la chaleur mais par exposition à un rayonnement UV.

Des exemples de photoinhibiteurs ont été donnés dans la littérature. Les brevets US 4 640 939 et US 4 670 531 décrivent l'utilisation de composés azo comme inhibiteur de réaction. Il a été décrit dans la demande de brevet européen EP 0 238 033 des compositions polyorganosiloxanes photodurcissables contenant un diorganopolysiloxane essentiellement linéaire comprenant des fonctions vinyloxy en bout de chaînes, un organohydrogénopolysiloxane, un catalyseur à base de platine, un photosensibilisateur et éventuellement un composé modulateur qui a pour fonction d'éviter la réaction prématurée des compositions durcissables. Les modulateurs décrits sont des composés acétyléniques tels que le 3,5-diméthyl-1-hexyn-3-ol, le 3-méthyl-1-butyn-3-ol, le 3-méthyl-3-penten-1-yne, le 3-méthyl-1-pentyn-3-ol et le 5,5-diméthyl-3-hexen-1-yne. Par ailleurs, le brevet US 5 082 871 décrit l'utilisation de composés de type acétylène-dicarboxylate de dialcyle comme inhibiteur de la réaction d'hydrosilylation catalysée au platine désactivable par irradiation aux UV.

Une des fonctions essentielles d'un système d'inhibition est donc d'empêcher efficacement la réaction d'hydrosilylation durant un temps aussi longtemps que nécessaire avant activation. Pour ce faire, on peut être amené à utiliser de grandes quantités d'agent inhibiteur, ce qui provoque une forte inhibition du catalyseur d'hydrosilylation. Cela a pour conséquence que la vitesse de durcissement de la composition, même après activation, est ralentie, ce qui est un inconvénient important d'un point de vue industriel car cela oblige notamment à réduire la vitesse d'enduction et donc la cadence de production.

Il serait donc intéressant de disposer de nouveaux systèmes d'inhibition d'hydrosilylation désactivables thermiquement ou par irradiation aux UV. On souhaite disposer de compositions silicones durcissables par hydrosilylation contenant un système d'inhibition permettant à la fois :

- d'inhiber aussi longtemps que nécessaire la réaction d'hydrosilylation avant activation,
- d'assurer une levée rapide de l'inhibition au moment de l'activation et
- de préférence, d'assurer une vitesse de réticulation élevée.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une composition silicone durcissable comprenant :

- A. au moins un organopolysiloxane comprenant, par molécule, au moins deux radicaux alcényles liés à des atomes de silicium ;
- 5 B. au moins un organohydrogénopolysiloxane comprenant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium, et de préférence au moins trois atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium ;
- C. au moins un catalyseur d'hydrosilylation ;
- D. au moins un inhibiteur choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci,
- 10 E. au moins un photoamorceur,
- F. du tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS).

Les inventeurs ont découvert que, de façon tout à fait surprenante, le mélange d'un inhibiteur, d'un photoamorceur et de TTMSS comme décrit ci-dessus fonctionnait de façon synergique et permettait d'assurer une bonne inhibition de la réaction d'hydrosilylation tout en ayant une cinétique de levée d'inhibition améliorée par rapport aux compositions connues.

La présente invention a donc également pour objet l'utilisation d'un mélange d'un inhibiteur choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci, d'un photoamorceur et de TTMSS comme système d'inhibition dans une composition silicone durcissable.

Cette composition silicone durcissable est particulièrement adaptée pour la préparation de revêtements silicone, et tout particulièrement pour la préparation de revêtements silicone anti-adhérents. C'est pourquoi la présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un revêtement silicone sur un substrat comprenant les étapes consistant à revêtir ledit substrat avec ladite composition silicone durcissable et durcir cette composition par irradiation.

30 Par ailleurs, cette composition silicone durcissable peut aussi être utilisée pour la préparation de matériaux élastomères durs.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

La **figure 1** représente le dispositif expérimental utilisé dans les exemples.

La **figure 2** représente l'évolution de la tension aux bornes de l'aiguille oscillante en fonction du temps lors des essais 2 à 6 décrits dans les exemples.

5

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Il est entendu que, dans le contexte de cette description, le terme « compris entre... et ... » doit être interprété comme incluant les bornes indiquées.

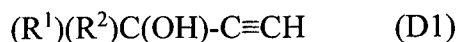
La présente invention a donc pour objet une composition silicone durcissable
10 comprenant :

- A. au moins un organopolysiloxane comprenant, par molécule, au moins deux radicaux alcényles liés à des atomes de silicium ;
- B. au moins un organohydrogénopolysiloxane comprenant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium ; et de préférence au
15 moins trois atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium
- C. au moins un catalyseur d'hydrosilylation ;
- D. au moins un inhibiteur choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci,
- 20 E. au moins un photoamorceur,
- F. du tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS).

La combinaison des composés **D**, **E** et **F** est capable d'inhiber temporairement une réaction d'hydrosilylation entre les composés **A** et les composés **B** en présence du catalyseur d'hydrosilylation **C**.

25 D'une part, la composition selon l'invention comprend au moins un inhibiteur **D** choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci. Ces composés capables de remplir la fonction d'inhibiteur d'hydrosilylation sont bien connus de l'homme du métier. Ils peuvent être
30 utilisés seuls ou en mélanges.

Un inhibiteur **D** de type alcool α -acétylénique peut être choisi parmi les composés de formule (D1) suivante :



dans laquelle :

- 5 - le groupe R^1 représente un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle,
- le groupe R^2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle,
- 10 - ou bien R^1 et R^2 constituent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un cycle aliphatique à 5, 6, 7 ou 8 chaînons, éventuellement substitué une ou plusieurs fois.

Par « alkyle », on entend selon l'invention une chaîne hydrocarbonée saturée contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone. Un groupe alkyle
15 peut être choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, isopropyle, n-propyle, tert-butyle, isobutyle, n-butyle, n-pentyle, isoamyle et 1,1-diméthylpropyle.

Par « cycloalkyle », on entend selon l'invention un groupe hydrocarboné saturé monocyclique ou polycyclique, de préférence monocyclique ou bicyclique, contenant de 3 à 20 atomes de carbone, de préférence de 5 à 8 atomes de carbone. Lorsque le groupe
20 cycloalkyle est polycyclique, les multiples noyaux cycliques peuvent être rattachés les uns aux autres par une liaison covalente et/ou par un atome spinanique et/ou être condensés les uns aux autres. Un groupe cycloalkyle peut être choisi dans le groupe constitué par le cyclopropyle, le cyclobutyle, le cyclopentyle, le cyclohexyle, le cycloheptyle, le cyclooctyle, l'adamantane et le norborane.

25 Par « (cycloalkyl)alkyle », on entend selon l'invention un groupe cycloalkyle tel que défini ci-avant lié à un groupe alkyle tel que défini ci-avant également.

Par « aryle », on entend selon l'invention un groupe hydrocarboné aromatique contenant de 5 à 18 atomes de carbone, monocyclique ou polycyclique. Un groupe aryle peut être choisi dans le groupe constitué par phényle, naphthyle, anthracényle et phénanthryle.

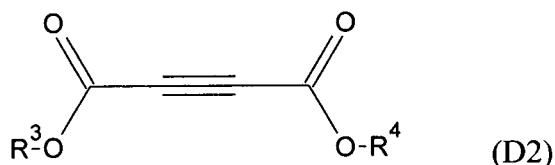
Par « arylalkyle », on entend selon l'invention un groupe aryle tel que défini ci-avant lié à un groupe alkyle tel que défini ci-avant également.

Selon un mode de réalisation préféré, R¹ et R² constituent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un cycle aliphatique non substitué à 5, 6, 7 ou 8 chaînons.

- 5 Selon un autre mode de réalisation préféré, R¹ et R², identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle monovalent en C₁ à C₁₂, de préférence en C₁ à C₆.

- Un inhibiteur **D** qui est un alcool α -acétylénique utile selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par les composés suivants : 1-éthynyl-1-cyclopentanol ; 1-éthynyl-1-cyclohexanol (aussi appelé ECH) ; 1-éthynyl-1-cycloheptanol ; 1-éthynyl-1-cyclooctanol ; 3-méthyl-1-butyn-3-ol (aussi appelé MBT) ; 3-méthyl-1-pentyn-3-ol ; 3-méthyl-1-hexyn-3-ol ; 3-méthyl-1-heptyn-3-ol ; 3-méthyl-1-octyn-3-ol ; 3-méthyl-1-nonyn-3-ol ; 3-méthyl-1-decyn-3-ol ; 3-méthyl-1-dodecyn-3-ol ; 3-méthyl-1-pentadecyn-3-ol ; 3-éthyl-1-pentyn-3-ol ; 3-éthyl-1-hexyn-3-ol ; 3-éthyl-1-heptyn-3-ol ; 3,5-diméthyl-1-hexyn-3-ol ; 3-isobutyl-5-méthyl-1-hexyn-3-ol ; 3,4,4-triméthyl-1-pentyn-3-ol ; 3-éthyl-5-méthyl-1-heptyn-3-ol ; 3,6-diéthyl-1-nonyn-3-ol ; 3,7,11-triméthyl-1-dodecyn-3-ol (aussi appelé TMDDO) ; 1,1-diphényl-2-propyn-1-ol ; 3-butyn-2-ol ; 1-pentyn-3-ol ; 1-hexyn-3-ol ; 1-heptyn-3-ol ; 5-méthyl-1-hexyn-3-ol ; 4-éthyl-1-octyn-3-ol et 9-éthynyl-9-fluorenole.

- 20 Un inhibiteur **D** de type diester α - α' -acétylénique peut être choisi parmi les composés de formule (D2) suivante :



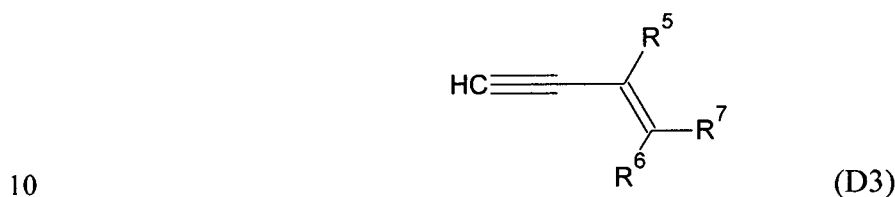
- 25 dans laquelle les groupe R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle, un groupe arylalkyle ou un groupe silyle.

Par « silyle », on entend selon l'invention un groupe de formule -SiR₃, chaque R représentant indépendamment un groupe alkyle contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone. Un groupe silyle peut être par exemple le groupe triméthylsilyle.

Selon un mode de réalisation particulier, R³ et R⁴, identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, de préférence en C₁ à C₆, ou le groupe triméthylsilyle. Un inhibiteur **D** qui est un diester α-α'-acétylénique utile selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par les composés suivants :

5 l'acétylène-dicarboxylate de diméthyle (DMAD), l'acétylène-dicarboxylate de diéthyle, l'acétylène-dicarboxylate de tert-butyle et l'acétylène-dicarboxylate de bis(triméthylsilyle).

Un inhibiteur **D** de type composé conjugué ène-yne peut être choisi parmi les composés de formule (D3) suivante :



dans laquelle :

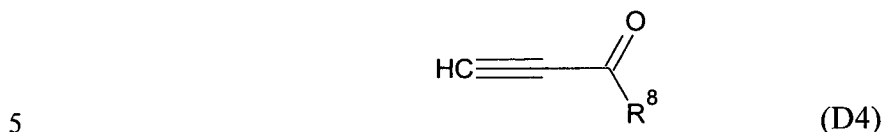
- les groupes R⁵, R⁶ et R⁷ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle,
- 15 - ou bien au moins deux groupes parmi les groupes R⁵, R⁶ et R⁷ constituent ensemble avec le ou les atomes de carbone auxquels ils sont liés un cycle aliphatique à 5, 6, 7 ou 8 chaînons, éventuellement substitué une ou plusieurs fois.

Selon un mode de réalisation particulier, les groupes R⁵, R⁶ et R⁷ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, de préférence en C₁ à C₆, ou un groupe aryle. Un inhibiteur **D** qui est un composé conjugué ène-yne utile selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par les composés suivants : le 3-méthyl-3-pentène-1-yne ; le 3-méthyl-3-hexène-1-yne ; le 2,5-diméthyl-3-hexène-1-yne ; le 3-éthyl-3-butène-1-yne ; et le 3-phényl-3-butène-1-yne.

25 Selon un autre mode de réalisation particulier, deux groupes choisis parmi les groupes R⁵, R⁶ et R⁷ constituent ensemble avec le ou les atomes de carbone auxquels ils sont liés un cycle aliphatique non substitué à 5, 6, 7 ou 8 chaînons et le troisième groupe restant représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂, de préférence en C₁ à

C₆. Un inhibiteur **D** qui est un composé conjugué ène-yne utile selon l'invention peut être le 1-éthynyl-1-cyclohexène.

Un inhibiteur **D** de type cétone α -acétylénique peut être choisi parmi les composés de formule (D4) suivante :

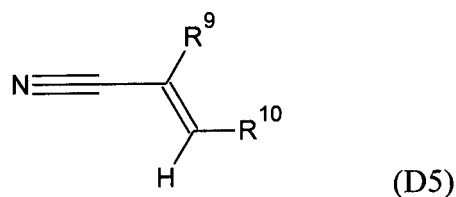


dans laquelle R⁸ représente un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle, les groupes alkyles, cycloalkyles, (cycloalkyl)alkyle, aryle ou arylalkyle pouvant éventuellement être substitué une ou plusieurs fois par un atome de chlore, de brome ou d'iode.

10 Selon un mode de réalisation préféré, R⁸ représente un groupe alkyle monovalent en C₁ à C₁₂, de préférence en C₁ à C₆, éventuellement être substitué une ou plusieurs fois par un atome de chlore ou de brome, ou un groupe cycloalkyle, ou un groupe aryle. Un inhibiteur **D** qui est une cétone α -acétylénique utile selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par les composés suivants : la 1-octyn-3-one, la 8-chloro-1-

15 octyn-3-one ; la 8-bromo-1-octyn-3-one ; la 4,4-diméthyl-1-octyn-3-one ; la 7-chloro-1-heptyn-3-one ; la 1-hexyn-3-one ; la 1-pentyn-3-one ; la 4-méthyl-1-pentyn-3-one ; la 4,4-diméthyl-1-pentyn-3-one ; la 1-cyclohexyl-1-propyn-3-one ; le benzoacétylène et le o-chlorobenzoyl-acétylène.

20 Un inhibiteur **D** de type acrylonitrile peut être choisi parmi les composés de formule (D5) suivante :

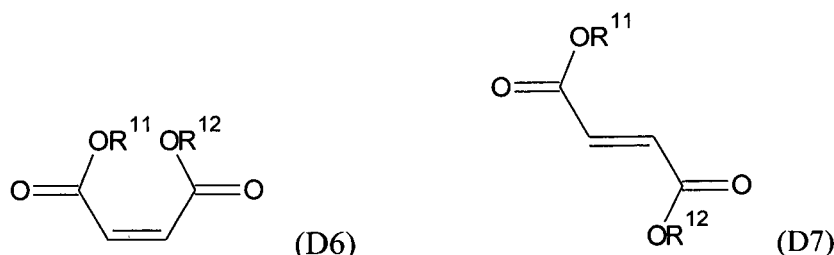


dans laquelle R⁹ et R¹⁰ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un atome de chlore, de brome ou d'iode, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle, les

25 groupes alkyles, cycloalkyles, (cycloalkyl)alkyle, aryle ou arylalkyle pouvant éventuellement être substitué une ou plusieurs fois par un atome de chlore, de brome ou

d'iode. Un inhibiteur **D** qui est un acrylonitrile utile selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par les composés suivants : l'acrylonitrile ; le méthacrylonitrile ; le 2-chloroacrylonitrile ; le crotonitrile et le cinnamitrile.

Un inhibiteur **D** de type maléate ou fumarate peut être choisi parmi les composés de
5 formules (D6) et (D7) suivantes :



dans lesquelles R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle ou alcényle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle, lesdits groupes alkyles,
10 alcényles, cycloalkyles, (cycloalkyl)alkyles, aryles et arylalkyles pouvant être substitués par un groupe alcoxy.

Par « alcényle », on entend selon l'invention une chaîne hydrocarbonée saturée contenant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone comprenant au moins une double insaturation. Un groupe alcényle peut être choisi dans le groupe
15 constitué par vinyle ou allyle.

Par « alcoxy », on entend selon l'invention un groupe alkyle tel que défini ci-avant lié à un atome d'oxygène. Un groupe alcoxy peut être choisi dans le groupe constitué par méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Selon un mode de réalisation particulier, R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent
20 indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle ou alcényle en C_1 à C_{12} , de préférence en C_1 à C_6 , éventuellement substitué par un groupe alcoxy en C_1 à C_6 .

Un inhibiteur **D** qui est un maléate ou un fumarate utile selon l'invention peut être choisi dans le groupe constitué par le fumarate de diéthyle, le maléate de diéthyle, le fumarate de diallyle, le maléate de diallyle et le maléate de bis-(méthoxyisopropyle).

25 Des inhibiteurs **D** choisis parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les

acrylonitriles, les maléates, les fumarates sont disponibles dans le commerce. On peut citer notamment l'ECH qui est disponible commercialement chez BASF, le maléate de diméthyle qui est disponible commercialement chez DMS et l'acétylène-dicarboxylate de diméthyle qui est disponible chez City Chemical LLC.

5 Outre le composé inhibiteur **D**, la composition selon l'invention comprend au moins un photoamorceur **E**. Un photoamorceur est un composé chimique ou une combinaison de plusieurs composés chimiques (on peut parler dans ce cas de système photoamorceur) capable de générer des radicaux libres par absorption de rayonnement ayant une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 800 nm. Il est possible d'utiliser en combinaison avec
10 un photoamorceur un composé photosensibilisateur. Les composés photosensibilisateurs sont bien connus de l'homme du métier. Ce sont des molécules capables d'absorber le rayonnement et de transférer cette énergie à une autre molécule, en l'occurrence le photoamorceur.

15 Les composés photoamorceurs sont bien connus de l'homme du métier. Ils peuvent être utilisés seuls ou en mélanges.

Classiquement, les photoamorceurs sont classés en deux grandes catégories selon leur mécanisme d'amorçage : les photoamorceurs de type I et les photoamorceurs de type II.

20 Les photoamorceurs de type I se caractérisent par le fait que les composés subissent une coupure homolytique d'une liaison générant des radicaux susceptibles d'amorcer la réaction de photopolymérisation. Les photoamorceurs de type I peuvent être par exemple choisis dans le groupe constitué par :

- la benzoïne et les éthers de benzoïne : l'éther méthylique de benzoïne, l'éther butylique de benzoïne ;
 - les acétophénones : par exemple l'acétophénone non substitué, le 3-méthyl-acétophénone, le 4-méthyl-acétophénone, le 3-pentyl-acétophénone, le 4-méthoxy-acétophénone, le 3-bromo-acétophénone, le 4-allyl-acétophénone ;
 - les alpha-hydroxy-cétones, et notamment les alpha-hydroxy-acétophénones : par exemple le bis[4-(2-hydroxy-2-méthylpropionyl)phényl]méthane, la 2-hydroxy-1-[4-4-(2-hydroxy-2-méthyl-propionyl)phénoxy]-phényl]-2-méthyl-1-one, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-(4-tert-butyl)phényl-propan-1-one ;
 - les acylphosphine oxydes.
- 25
30

Les photoamorceurs de type II se caractérisent par le fait qu'ils ne subissent pas de réaction de fragmentation lorsqu'après une irradiation ils passent dans leur état excité (appelé « triplet »). Ainsi, une irradiation provoque une réaction de transfert d'hydrogène ou un transfert d'électron suivi par un transfert de proton entre le photoamorceur et un
5 co-amorceur. Les photoamorceurs de type II peuvent être choisis dans le groupe constitué par :

- les benzophénones : par exemple la benzophénone non substituée, la 3-méthoxy-benzophénone, la 4-méthoxy-benzophénone, la 4-méthyl-benzophénone, la 4-chloro-benzophénone, la 4,4'-diméthoxy-benzophénone, la 4-chloro-4'-benzyl-
10 benzophénone, la 2,4,6-triméthylbenzophénone ;
- les thioxanthonnes : par exemple l'isopropylthioxanthone ;
- la camphorquinone.

Les co-amorceurs peuvent être choisis dans le groupe constitué par les éthers, les amides, les amines, les thiols, les thioéthers, les sulfates, les carboxinates et les alcools
15 aliphatiques, et de préférence parmi les composés suivants : N-phénylglycine, éthyl-p-diméthylaminobenzoate, phényltetrazoethiol, 2-mercaptobenzothiazol et leurs mélanges.

Un grand nombre de photoamorceurs sont disponibles dans le commerce. On peut citer notamment :

- comme photoamorceur de type I : ceux commercialisés par exemple par les
20 sociétés IGM Resins, Lambson, BASF, Lamberti et Chivacure, par exemple le photoamorceur Omnirad 102 d'IGM Resins, les photoamorceurs Irgacure® 184, 1173, 2959, MBF, 754, 651, 369, 907, 1300, TPO, 819, 2100 et 784 de BASF, et les photoamorceurs Esacure® KIP100F et KIP150 de Lamberti ;
- comme photoamorceur de type II : le photoamorceur Esacure® TZT de Lamberti,
25 le photoamorceur Irgacure® BP de BASF, les photoamorceurs Omnirad CTX, DETX et ITX d'IGM Resins, le co-amorceur Esacure® EDB de Lamberti.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un photoamorceur de type I, et plus préférentiellement au moins une alpha-hydroxy-acétophénone.

30 Selon un autre mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention comprend au moins un photoamorceur de type II, et plus préférentiellement au moins une benzophénone ou un mélange de plusieurs benzophénones.

Enfin, la composition selon l'invention comprend du tris(triméthylsilyl)silane **F**. Ce composé chimique de formule $(\text{CH}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ est couramment nommé « TTMSS ». Il est disponible dans le commerce, par exemple chez Aldrich.

Les ratios molaires entre l'inhibiteur **D**, le photoamorceur **E** et le TTMSS sont de
5 préférence tels que :

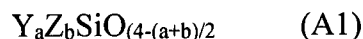
- le ratio molaire entre le TTMSS et l'inhibiteur **D** est compris entre 0,0001 et 20, de façon plus préférée entre 0,001 et 5, et de façon encore plus préférée entre 0,001 et 3 ; et/ou
- le ratio molaire entre le TTMSS et le photoamorceur **E** est compris entre 0,001 et
10 10, de façon plus préférée entre 0,005 et 5, et de façon encore plus préférée entre 0,01 et 2.

Les inventeurs ont découvert que l'inhibiteur **D**, le photoamorceur **E** et le TTMSS **F** comme décrit ci-dessus pouvait avantageusement être utilisé comme système d'inhibition dans les compositions silicones durcissables par polyaddition. De façon tout à fait
15 surprenante, il a été découvert que la présence de ces trois composés produisait un effet synergique : le système d'inhibition obtenu permet avantageusement d'assurer une bonne inhibition de la réaction d'hydrosilylation tout en ayant une cinétique de levée d'inhibition améliorée par rapport aux compositions connues.

La composition silicone selon l'invention est durcissable. Elle est capable de réticuler par
20 hydrosilylation lorsqu'elle est exposée à une source d'irradiation ou une source de chaleur. Il s'agit d'une composition silicone durcissable par des réactions de polyaddition.

De préférence, le polyorganosiloxane **A** selon l'invention est porteur d'au moins deux groupements alcényles liés à des atomes de silicium. Selon un mode de réalisation
25 préféré, ce polyorganosiloxane **A** comprend :

- (i) au moins deux motifs de formule (A1) :

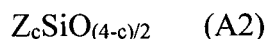


dans laquelle :

- Y représente un radical monovalent contenant de 2 à 12 atomes de carbone,
30 ayant au moins une fonction alcène et éventuellement au moins un hétéroatome,

- Z représente un radical monovalent contenant de 1 à 20 atomes de carbone et ne comprenant pas de fonction alcène ou alcyne ;
- a et b représentent des nombres entiers, a valant 1, 2 ou 3, b valant 0, 1 ou 2 et (a+b) valant 1, 2 ou 3 ;

5 (ii) et comportant éventuellement d'autres motifs de formule (A2) :



dans laquelle :

- Z a la même signification que ci-dessus, et
- c représente un nombre entier compris entre 0 et 3.

10 Il est entendu dans la formule (A1) et dans la formule (A2) ci-dessus que, si plusieurs radicaux Y et Z sont présents, ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

Dans la formule (A1), le symbole a peut préférentiellement valoir 1 ou 2, plus préférentiellement 1.

15 De plus, dans la formule (A1) et dans la formule (A2), Z peut représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, et un groupe aryle. Z peut avantageusement représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xylyle, tolyle et phényle.

20 En outre, dans la formule (A1), Y peut avantageusement représenter un radical choisi dans le groupe constitué par vinyle, propényle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, 10-undécényle, 5,9-décadiényle et 6,11-dodécadiényle.

Le polyorganosiloxane A peut présenter une structure linéaire, ramifié, cycliques ou en réseau.

25 Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes linéaires, ceux-ci peuvent être essentiellement constitués :

- de motifs siloxyles « D » choisi parmi les motifs de formules $Y_2\text{SiO}_{2/2}$, $YZ\text{SiO}_{2/2}$ et $Z_2\text{SiO}_{2/2}$;
- de motifs siloxyles « M » choisis parmi les motifs de formules $Y_3\text{SiO}_{1/2}$, $Y_2Z\text{SiO}_{1/2}$, $YZ_2\text{SiO}_{1/2}$ et $Z_3\text{SiO}_{2/2}$.

A titre d'exemples de motifs « D », on peut citer les groupes diméthylsiloxy, méthylphénylsiloxy, méthylvinylsiloxy, méthylbuténylsiloxy, méthylhexénylsiloxy, méthyldécénylsiloxy et méthyldécadiénylsiloxy.

A titre d'exemple de motifs « M », on peut citer les groupes triméthylsiloxy, diméthylphénylsiloxy, diméthylvinylsiloxy et diméthylhexénylsiloxy.

Ces polyorganosiloxanes linéaires peuvent être des huiles ayant une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1 mPa.s et 100 000 mPa.s, préférentiellement entre 10 mPa.s et 5 000 mPa.s, ou des gommes ayant une viscosité dynamique à 25°C supérieure à 100 000 mPa.s.

10 Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes cycliques, ceux-ci peuvent être constitués de motifs siloxyles « D » choisi parmi les motifs de formules $Y_2SiO_{2/2}$, $YZSiO_{2/2}$ et $Z_2SiO_{2/2}$. Des exemples de tels motifs « D » sont décrits ci-dessus. Ces polyorganosiloxanes cycliques peuvent avoir une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1 mPa.s et 5 000 mPa.s.

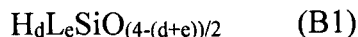
15 La viscosité dynamique à 25°C de tous les polymères décrits dans la présente demande peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield.

Des exemples de polyorganosiloxanes **A** sont :

- les polydiméthylsiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles ;
- les poly(méthylphénylsiloxane-co-diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles ;
- les poly(vinylméthylsiloxane-co-diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles ;
- les poly(diméthylsiloxane-co-vinylméthylsiloxane) à extrémités triméthylsilyles ;
- les polyméthylvinylsiloxanes cycliques.

L'organohydrogénopolysiloxane **B** selon l'invention est porteur d'au moins deux atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium, et de préférence d'au moins trois atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium. Selon un mode de réalisation préféré, ce polyorganosiloxane **B** comprend :

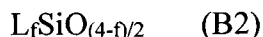
- 30 (i) au moins deux motifs de formule (B1), et de préférence au moins trois motifs de formule (B1) :



dans laquelle :

- L représente un radical monovalent différent d'un atome d'hydrogène,
- H représente l'atome d'hydrogène,
- 5 - d et e représentent des nombres entiers, d valant 1 ou 2, e valant 0, 1 ou 2 et (d+e) valant 1, 2 ou 3 ;

et éventuellement d'autres motifs de formule (B2) :



dans laquelle :

- 10 - L a la même signification que ci-dessus, et
- f représente un nombre entier compris entre 0 et 3.

Il est entendu dans la formule (B1) et dans la formule (B2) ci-dessus que si plusieurs groupes L sont présents, ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

Dans la formule (B1), le symbole d peut préférentiellement valoir 1.

- 15 De plus, dans la formule (B1) et dans la formule (B2), L peut représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par un groupe alkyle ayant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, et un groupe aryle. L peut avantageusement représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xyle, tolyle et phényle.
- 20 Des exemples de motifs de formule (B1) sont les suivants : $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $HCH_3SiO_{2/2}$ et $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$.

Le polyorganosiloxane **B** peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau.

- Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes linéaires, ceux-ci peuvent être essentiellement
- 25 constitués :

- de motifs siloxyles « D » choisi parmi les motifs de formules $HLSiO_{2/2}$ et $L_2SiO_{2/2}$;
- de motifs siloxyles « M » choisis parmi les motifs de formules $HL_2SiO_{1/2}$ et $L_3SiO_{2/2}$.

- 30 Ces polyorganosiloxanes linéaires peuvent être des huiles ayant une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1 mPa.s et 100 000 mPa.s, préférentiellement entre 10 mPa.s et

5 000 mPa.s, ou des gommes ayant une viscosité dynamique à 25°C supérieure à 100 000 mPa.s.

Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes cycliques, ceux-ci peuvent être constitués de motifs siloxyles « D » choisi parmi les motifs de formules $\text{HLSiO}_{2/2}$ et $\text{L}_2\text{SiO}_{2/2}$, ou de motifs siloxyle de formule $\text{HLSiO}_{2/2}$ uniquement. Les motifs de formule $\text{L}_2\text{SiO}_{2/2}$ peuvent être notamment des dialkylsiloxyle ou des alkylarylsiloxyle. Ces polyorganosiloxanes cycliques peuvent avoir une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1 mPa.s et 5 000 mPa.s.

Des exemples de polyorganosiloxanes **B** sont :

- 10 - les polydiméthylsiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles ;
- les poly(diméthylsiloxane-co-hydrogénométhylsiloxane) à extrémités triméthylsilyles ;
- les poly(diméthylsiloxane-co-hydrogénométhylsiloxane) à extrémités hydrogénodiméthyl-silyles ;
- 15 - les polyhydrogénométhylsiloxanes à extrémités triméthylsilyles ;
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes ramifiés ou en réseaux, ceux-ci peuvent comprendre en outre :

- 20 - des motifs siloxyles « T » choisis parmi les motifs de formules $\text{HSiO}_{3/2}$ et $\text{LSiO}_{3/2}$;
- des motifs siloxyles « Q » de formule $\text{SiO}_{4/2}$.

Avantageusement, la composition silicone selon l'invention contient des composés polyorganosiloxanes **A** et des composés organohydrogénopolysiloxanes **B** dans des proportions telles que le rapport molaire des atomes d'hydrogène liés aux atomes de silicium dans le composé organohydrogénopolysiloxane **B** sur les groupements alcényles liés à des atomes de silicium dans le composé polyorganosiloxane **A** est compris de façon préférée entre 0,1 et 10, et de façon plus préférée entre 0,5 et 5.

La composition silicone selon l'invention comprend en outre un catalyseur **C** d'hydrosilylation. De préférence, il s'agit d'un composé du platine, par exemple l'acide chloroplatinique hexahydrate, le catalyseur de Karstedt qui est constitué de complexes de

platine avec du divinyltétraméthylsiloxane comme ligand (voir par exemple dans le brevet US 3 775 452) ou un catalyseur au platine comprenant des ligands carbènes.

De manière préférée, lorsque le catalyseur **C** comprend du platine, la quantité d'inhibiteur **D** représente de façon préférée entre 10 ppm et 2000 ppm en poids, de façon plus préférée entre 20 ppm et 1000 ppm en poids, par rapport au poids de platine.

D'autres agents auxiliaires et additifs usuels peuvent être incorporés à la composition selon l'invention. Ceux-ci sont choisis en fonction des applications dans lesquelles sont utilisées lesdites compositions.

Comme familles d'additifs fonctionnels usuels, on peut citer :

- 10 - les promoteurs d'adhérence, tel que par exemple les composés organosiliciques portant à la fois un ou des groupes hydrolysables liés à l'atome de silicium, et un ou des groupes organiques choisis dans le groupe des radicaux (méth)acrylate, époxy, et alcényle, plus préférentiellement encore dans le groupe constitué par les composés suivants pris seul ou en mélange : vinyltriméthoxysilane (VTMO), 3-glycidoxypropyl-triméthoxysilane (GLYMO), méthacryloxypropyltriméthoxy-
15 silane (MEMO);
- les additifs antibrouillard (« anti-misting »), tels que les particules de silice ou des polyorganosiloxanes branchés ;
- les modulateurs d'adhérence ;
- 20 - les additifs pour augmenter la consistance ;
- les agents antigels ;
- les agents de mouillage ;
- les agents anti-mousses ;
- les charges ;
- 25 - les pigments ;
- les bactéricides ;
- les additifs de tenue thermique, de tenue aux huiles ou de tenue au feu, par exemple les oxydes métalliques.

Sur le plan quantitatif, les compositions selon l'invention peuvent présenter des proportions standards dans le domaine technique considéré, sachant que l'on doit tenir compte également de l'application visée.

La composition silicone selon l'invention peut être préparée en mélangeant les différents composés selon les méthodes connues de l'homme du métier. De préférence, le catalyseur d'hydrosilylation est le dernier composé ajouté au mélange. Il n'est pas exclu dans la présente invention que les constituants du mélange d'inhibition (inhibiteur, photoamorceur et TTMS) soient mélangés à part puis ajoutés aux autres constituants de la composition sous la forme d'un additif prêt à l'utilisation.

La composition silicone selon l'invention est particulièrement adaptée pour la préparation de revêtement silicone, et tout particulièrement pour la préparation de revêtement silicone anti-adhérents. Ce revêtement permet de rendre des supports non adhérents à des surfaces auxquelles elles adhèrent normalement. La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un revêtement silicone anti-adhérent sur un substrat comprenant les étapes consistant à revêtir au moins une partie dudit substrat avec ladite composition silicone selon l'invention, puis à durcir cette composition par irradiation.

Le support est de préférence en matériau souple. Il peut avantageusement être choisi parmi les supports souples en papier, carton ou analogue, les supports souples fibreux tissés ou non, et les supports souples en polymère. A titre d'exemples de supports, on peut citer des papiers de divers types (supercalendré, couché, glassine), les cartons, les feuilles de cellulose, les films de matière plastique, notamment en polyester (par exemple en PET), en polyéthylène, en polypropylène ou en polychlorure de vinyle.

La composition peut être appliquée à l'aide de dispositifs d'enduction connus de l'homme du métier, en particulier à l'aide d'une machine industrielle d'enduction à grande vitesse, par exemple à des vitesses supérieures ou égales à 100 m/min, de façon préférée supérieures ou égales à 300 m/min, et de façon plus préférée comprises entre 500 m/min et 1000 m/min. Ces dispositifs comprennent une tête d'enduction à cinq rouleaux et des systèmes à lames d'air ou à barre égalisatrice, permettant le dépôt de la composition liquide sur les supports. Les quantités de compositions déposées sont de l'ordre de 0,1 à 5 g par m² de surface à traiter, ce qui correspond au dépôt de couches de l'ordre de 0,1 à 5 µm d'épaisseur.

Le support revêtu de la composition est exposé à un rayonnement dont la longueur d'onde est de préférence comprise entre 200 nm et 800 nm, de préférence un rayonnement UV dont la longueur d'onde est de préférence comprise entre 200 nm et

- 400 nm. Les lampes UV couramment utilisées sont des lampes UV à vapeur de mercure (hautes, basses et surtout moyennes pressions). Celles-ci peuvent être dopées au gallium-indium, au fer ou au plomb pour modifier la longueur d'onde d'émission. Les métaux contenus dans ces lampes peuvent être excités par arc électrique et décharge micro-onde.
- 5 D'autres sources de rayonnement actuellement disponibles industriellement sont les LED avec des spectres d'émission resserrés sur 365 nm, 375 nm, 385 nm, 395 nm, 400 nm et 405 nm, ainsi que les lampes halogènes. On peut éventuellement effectuer un chauffage du support enduit à une température d'au moins 40°C, de préférence comprise entre 40°C et 190°C de manière à accélérer le durcissement de la composition selon l'invention.
- 10 Par ailleurs, cette composition silicone durcissable peut aussi être utilisée pour la préparation de matériaux élastomères durs. Le procédé de préparation de matériaux élastomères durs consiste à provoquer le durcissement de la composition par irradiation et éventuellement par chauffage de la composition silicone durcissable.

Ces matériaux élastomères durs peuvent être préparés et mise en forme par des techniques connues de l'homme du métier telles que le moulage ou l'extrusion en

15 chambre UV. Le matériau élastomère peut avoir une épaisseur variable. De préférence, dans la présente invention, le matériau élastomère a une faible épaisseur comprise généralement entre 0,15 mm et 1 cm, de préférence entre 1 mm et 1 cm. Dans le cas où le matériau élastomère a une épaisseur plus importante, par exemple comprise entre 1 cm et

20 10 cm, il est possible d'adapter la longueur d'onde de l'irradiation pour qu'elle pénètre en profondeur dans le matériau. Par ailleurs, on peut ajouter dans la composition silicone des composés photosensibilisateurs connus de l'homme du métier. Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à la fabrication de tubes élastomères, de câbles ou de tiges, et pour l'encapsulation (« potting ») de composants électroniques.

- 25 Les inventeurs ont montré que, lorsque la composition silicone selon l'invention était soumise à une irradiation, le système d'inhibition de la réaction était désactivé et la composition pouvait durcir par l'effet des réactions d'hydrosilylation. La composition silicone selon l'invention présente les propriétés avantageuses suivantes :

- La composition silicone a une bonne stabilité au stockage : sa durée de vie en

30 pot, sans soumission à une irradiation, est supérieure à 12 heures, de préférence supérieure à 15 heures, à température ambiante et supérieure à 1 heure à 40°C. Cela montre que le système d'inhibition est efficace. Les réactions d'hydrosilylation sont

avantageusement inhibées pendant des durées suffisantes pour permettre la manipulation de la composition silicone sur le plan industriel.

- Les inventeurs ont découvert que, de façon très avantageuse, la levée de l'inhibition est très rapide. La vitesse de la levée de l'inhibition qui est provoquée par l'irradiation de la compositions silicone peut être estimée en mesurant la durée nécessaire pour constater un début de réticulation de la composition.

- En outre, la rapide levée de l'inhibition s'accompagne avantageusement d'une bonne cinétique de réticulation. La combinaison d'une levée rapide de l'inhibition avec une cinétique de réticulation élevée permet d'atteindre de faibles temps de gel des compositions. L'utilisation du système d'inhibition selon l'invention permet d'abaisser le temps de gel de la composition de façon significative, sans pour autant diminuer la stabilité au stockage de la composition.

- Le système d'inhibition de la réaction permet une levée plus rapide de l'inhibition que les inhibiteurs connus. De ce fait, pour une durée d'irradiation égale, la composition silicone selon l'invention peut durcir de façon équivalente aux compositions connues avec moins de catalyseur. La composition selon l'invention permet donc avantageusement de diminuer la quantité de catalyseur d'hydrosilylation dans la composition silicone sans modifier la vitesse de durcissement.

- Le durcissement de la composition silicone est activé par irradiation. Cette méthode est facile à mettre en œuvre, et présente l'avantage de pouvoir choisir la zone de durcissement, permettant ainsi de consommer moins d'énergie que via les méthodes thermiques. Avantageusement, l'irradiation ne provoque pas un chauffage excessif de la composition et du support sur lequel elle a été déposée. De préférence, la composition et son support sont soumis à des températures inférieures ou égales à 50°C, de façon plus préférée inférieures ou égales à 40°C, et de façon plus préférée inférieures ou égales à 35°C. Il s'agit de températures nettement inférieures aux températures nécessaires au durcissement des compositions silicones par voie thermique, qui nécessitent le passage dans un four chauffé à une température généralement comprise entre 70° et 200°C. La composition selon l'invention est donc particulièrement utile pour le revêtement de supports sensibles à la chaleur.

- La composition silicone selon l'invention peut être mise en œuvre à atmosphère ambiante, ce qui représente un avantage industriel important par rapport à d'autres compositions silicones photoréliculables. En effet, les compositions silicones réticulables par irradiation font appel classiquement à des réactions chimiques radicalaires qui nécessitent souvent une atmosphère inerte, sans oxygène. Dans la présente invention, les réactions de durcissement de la composition silicone ne sont pas des réactions radicalaires mais essentiellement des réactions de polyaddition. L'inertage des moyens de production n'est donc avantageusement pas nécessaire.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront des exemples suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et nullement limitatif.

EXEMPLES

Réactifs utilisés :

POS^{Vi} A : Huile polydiméthylsiloxane vinylée bout de chaîne de formule moyenne M^{vi}D₇₅M^{vi} et de viscosité dynamique à 25°C = 100 mPa.s, avec M^{vi} = (CH₃)₂(vinyl)SiO_{1/2} et D = (CH₃)₂SiO_{2/2}.

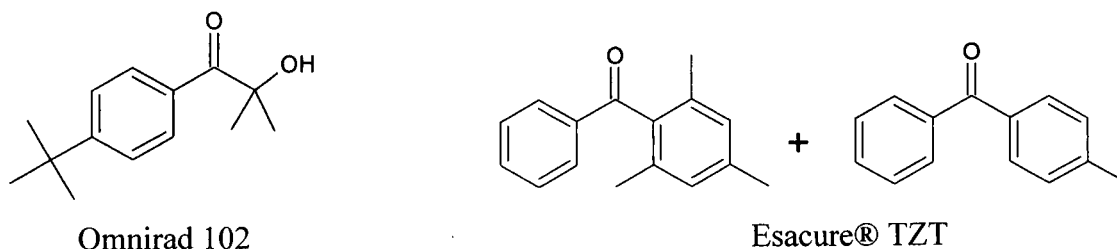
POS^H B : Huile polyméthylhydrogénosiloxane à extrémité triméthylsilyl de formule moyenne M₂D'₄₅ et de viscosité dynamique à 25°C de 20 mPa.s, avec M = (CH₃)₃SiO_{1/2} et D' = H(CH₃)₁SiO_{2/2}.

Catalyseur C : solution de platine 0 avec des ligands divinyltétraméthylsiloxane dilué dans une huile silicone avec une teneur en Pt élémentaire de 2800 ppm massique.

Inhibiteur D : 1-éthynyl-1-cyclohexanol (ECH), qui est un alcool α-acétylénique vrai.

Photoamorceur E :

- Omnirad 102, commercialisé par la société IGM Resins : 2-hydroxy-2-méthyl-1-(4-tert-butyl)phényl propanone (photoamorceur de type I) ;
- l'Esacure® TZT, commercialisé par la société Lamberti : mélange de 4-méthylbenzophénone et de 2,4,6-triméthylbenzophénone (photoamorceur de type II).



TTMSS : tris(triméthylsilyl)silane, commercialisé par la société Aldrich.

5 Préparation des compositions silicones :

Chaque formulation a été préparée dans les proportions indiquées dans les tableaux ci-dessous et de la façon suivante : L'inhibiteur **D** a été mélangé au POS^{VI} **A** jusqu'à solubilisation totale. Le POS^H **B** a été introduit dans le mélange inhibiteur **D** + POS^{VI} **A**. A ce mélange tri-composant, ont été éventuellement ajoutés (selon les quantités indiquées dans les tableaux) le TTMSS **F** et un photoamorceur **E**. Enfin, la formulation a été complétée avec un ajout de catalyseur **C**.

Protocole expérimental :

La durée de l'inhibition du système est mesurée par suivi du comportement rhéologique de la formulation. Pour cela, un dispositif tel que représenté sur la **figure 1** a été utilisé. Ce dispositif est muni d'une aiguille vibrante **1** plongeant dans la formulation étudiée **2**. La fréquence de la vibration de l'aiguille est imposée. Avant irradiation, la formulation **2** est liquide et l'aiguille **1** vibre librement. La tension de sortie suivie par un dispositif de traitement du signal **3** est donc élevée. Au temps initial t_0 , la source de lumière UV **4** a été mise en route et cette lumière irradie la formulation **2** par l'intermédiaire d'un miroir **5**. Lorsque la formulation **2** commence à durcir sous l'effet des réactions de réticulation, l'amplitude d'oscillation de l'aiguille **1** est diminuée et la tension de sortie diminue.

Le début de la réticulation est le temps à partir duquel la tension de sortie n'est plus constante.

La cinétique de réticulation est mise en évidence par la pente de la courbe tension de sortie en fonction du temps.

Le temps de gel de la formulation est défini ici comme étant le point minimum de la dérivée de la tension de sortie en fonction du temps

Préalablement aux essais faits sur des formulations silicones selon l'invention, un contrôle de la température dans le dispositif a été effectué. On remplace la formulation 2
5 par une huile silicone. Une sonde de mesure de la température a été plongée dans l'huile silicone. L'échantillon a été irradié pendant 45 minutes. La température maximum atteinte est de 35°C.

Essais et résultats :

10 L'ensemble des essais ont été réalisés dans les mêmes conditions (moment d'introduction du catalyseur à base de platine, temps et mode d'homogénéisation du mélange, volume de mélange, temps entre les différents ajouts et mise en place de l'irradiation).

Les formulations ont été préparées tel que décrit ci-dessus dans les proportions indiquées dans le tableau 1 :

	Essai 1 Comparatif	Essai 2 Comparatif	Essai 3 Comparatif	Essai 4 Comparatif	Essai 5 Invention
POS ^{Vi} A	3,00 g	3,00 g	3,00 g	3,00 g	3,00 g
POS ^H B	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g	0,21 g
Catalyseur C	0,11 g	0,11 g	0,11 g	0,11 g	0,11 g
Inhibiteur D	2,01 g	2,01 g	2,01 g	2,01 g	2,01 g
Photoamorceur E : Omnirad 102	0	0	0	0,0198 g	0,0247 g
TTMSS	0	0,0128 g	0,0297 g	0	0,0140 g
<i>Ratio molaires :</i>					
Inhibiteur D / Catalyseur C	15,45	15,63	15,95	14,99	14,66
TTMSS / Inhibiteur D	0	2,12	4,93	0	2,32
Photoamorceur E / Inhibiteur D	0	0	0	3,70	4,62
TTMSS / Photoamorceur E	-	-	-	0	0,50
<i>Résultat :</i>					
Temps de gel (min) :	20,4	18,5	17,4	16,5	11,7
Début de la réticulation (min) :	19	17,5	16	13	9

Tableau 1

La puissance de la lampe de mercure était de 5,6 W/cm².

Les courbes représentant l'évolution de la tension de sortie aux bornes de l'aiguille oscillante en fonction du temps lors des essais 1 à 5 sont reportées sur la **figure 2**.

- 5 Pour un ratio Inhibiteur D / Catalyseur C donné, le TTMSS ajouté sans photoamorceur et en large excès molaire par rapport à l'inhibiteur (ratios molaires TTMSS / Inhibiteur D de 2 à 5) a un impact positif mais limité sur le temps de début de réticulation et le temps de gel. (cf. essais comparatifs 1, 2 et 3).

Dans les même conditions, l'ajout de photoamorceur **E** sans TTMSS (essai comparatif 4), dans un ratio molaire Photoamorceur **E** / Inhibiteur **D** de 3,7, produit un effet plus performant sur le temps de début de réticulation et le temps de gel.

5
Finalement, lorsque le photoamorceur **E** et le TTMSS sont ajoutés ensemble (essai 5 selon l'invention), on constate un effet synergique : le début de la réticulation est observé après 9 minutes et le temps de gel passe de 20,4 minutes à 11,7 minutes (cf. essai comparatif 1 et essai selon l'invention 5).

D'autres formulations ont été préparées dans les proportions indiquées dans le tableau 2 :

	Essai 6 comparatif	Essai 7 comparatif	Essai 8 comparatif	Essai 9 comparatif	Essai 10 comparatif	Essai 11 invention
POS^{Vi} A (en moles de fonctions Si-vinyle)	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³
POS^H B (en moles de fonctions Si-H)	6,12.10 ⁻³	6,13.10 ⁻³	6,13.10 ⁻³	6,13.10 ⁻³	6,14.10 ⁻³	6,12.10 ⁻³
Catalyseur C (en ppm de Pt)	61	61	59	63	64	68
Inhibiteur D (en moles)	4,65.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵	4,66.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵
Photoamorceur E : Omnirad 102 (en moles)	0	2,31.10 ⁻⁵	9,40.10 ⁻⁶	0	0	9,24.10 ⁻⁶
TTMSS (en moles)	0	0	0	9,53.10 ⁻⁶	2,36.10 ⁻⁵	9,84.10 ⁻⁷
<i>Ratio molaires :</i>						
TTMSS / Inhibiteur D	0	0	0	0,2	0,5	0,02
Photoamorceur E / Inhibiteur D	0	0,5	0,2	0	0	0,2
TTMSS / Photoamorceur E	-	0	0	-	-	0,1
<i>Résultat :</i>						
Temps de gel (min) :	24	16	17	23	22	13
Début de la réticulation (min) :	21	13	15	20	19	10
Pot life (heure) :	25	23	25	20	18	20

Tableau 2

Les résultats obtenus à partir des essais décrits dans le tableau 2 confirment que la présence de TTMSS sans le photoamorceur (essais comparatifs 9 et 10) n'a pas d'impact significatif sur le début de réticulation et le temps de gel pour des ratios molaire TTMSS / Inhibiteur **D** de l'ordre de 0,2 à 0,5. Dans ces cas, les temps de gel sont compris entre
5 22 et 24 minutes.

L'ajout du photoamorceur **E** (sans ajout de TTMSS) a un effet plus important. Pour un ratio molaire Photoamorceur **E** / Inhibiteur **D** de 0,5 (essai comparatif 7), le temps de gel est de 16 minutes contre 24 minutes pour la formulation de référence (essai comparatif 6).

10 L'essai 11 (selon l'invention) illustre l'influence bénéfique de la présence du TTMSS et du photoamorceur **E**. On observe une réduction du temps de gel de 45% par rapport à la formulation de référence (essai comparatif 6) et de 23% par rapport à la formulation ne contenant que du photoamorceur **E** (essai comparatif 8).

15 D'autres formulations ont été préparées dans les proportions indiquées dans le tableau 3 suivant et confirment les avantages de l'invention.

	Essai 12 comparatif	Essai 13 invention	Essai 14* invention	Essai 15 invention	Essai 16 invention	Essai 17* invention	Essai 18 invention
POS^{vi} A (en moles de fonctions Si- vinyle)	3,65.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	3,66.10 ⁻³	7,58.10 ⁻³
POS^H B (en moles de fonctions Si-H)	6,12.10 ⁻³	6,12.10 ⁻³	6,13.10 ⁻³	6,13.10 ⁻³	6,14.10 ⁻³	6,13.10 ⁻³	1,27.10 ⁻²
Catalyseur C (en ppm de Pt)	62	63	62	63	61	62	58
Inhibiteur D (en moles)	4,65.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵	4,66.10 ⁻⁵	4,65.10 ⁻⁵	4,66.10 ⁻⁵	4,66.10 ⁻⁵	9,64.10 ⁻⁵
Photoamorceur E : Omnirad 102 (en moles)	0	9,33.10 ⁻⁶	9,34.10 ⁻⁶	9,29.10 ⁻⁶	1,04.10 ⁻⁶	9,34.10 ⁻⁶	1,90.10 ⁻⁴
TTMSS (en moles)	0	1,48.10 ⁻⁷	1,02.10 ⁻⁶	9,44.10 ⁻⁶	1,03.10 ⁻⁶	1,02.10 ⁻⁶	1,87.10 ⁻⁶
<i>Ratio molaires :</i>							
TTMSS / Inhibiteur D	0	0,003	0,02	0,2	0,02	0,02	0,02
Photoamorceur E / Inhibiteur D	0	0,2	0,2	0,2	0,02	0,2	2
TTMSS / Photoamorceur E	-	0,02	0,1	1	1	0,1	0,01
<i>Résultat :</i>							
Temps de gel (min) :	20	11	13	12	16	13	16
Début de la réticulation (min) :	18	9	10	10	12	10	9
Pot life (heure) :	22	19	22	19		22	

Tableau 3

(* les essais 14 et 17 sont identiques)

Test de faisabilité avec un photoamorceur E de type II :

Plusieurs formulations ont été préparées dans les proportions indiquées dans le tableau 4 suivant :

	Essai 19 comparatif	Essai 20 comparatif	Essai 21 comparatif	Essai 22 invention	Essai 23 invention
POS ^{vi} A	10 g (4 mmol)	10 g (4 mmol)	10 g (4 mmol)	10 g (4 mmol)	10 g (4 mmol)
POS ^H B	430 mg (6,9 mmol)	430 mg (6,9 mmol)	430 mg (6,9 mmol)	430 mg (6,9 mmol)	430 mg (6,9 mmol)
Catalyseur C	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)	100 mg (0,0014 mmol)
Inhibiteur D	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)	15 mg (0,121 mmol)
Photoamorceur E : Omnirad 102	0	0	0,023 mmol	0,023 mmol	0
Photoamorceur E : Esacure TZT	0	0	0	0	0,023 mmol
TTMSS	0	67 mg (0,270 mmol)	0	67 mg (0,270 mmol)	67 mg (0,270 mmol)
<i>Ratio molaires :</i>					
Inhibiteur D / Catalyseur C	86	86	86	86	86
TTMSS / Inhibiteur D	0	2,2	0	2,2	2,2
Photoamorceur E / Inhibiteur D	0	0	0,19	0,19	0,19
TTMSS / Photoamorceur E	-	-	0	11,7	11,7
<i>Résultat :</i>					
Temps de réticulation :	160 min	160 min	160 min	148 min	148 min

Tableau 4

- 5 L'ajout d'un photoamorceur de type II a le même effet que l'ajout d'un photoamorceur de type I.

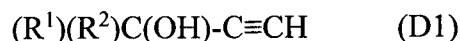
REVENDEICATIONS

1. Composition silicone durcissable comprenant :

- 5 **A.** au moins un organopolysiloxane comprenant, par molécule, au moins deux radicaux alcényles liés à des atomes de silicium ;
- B.** au moins un organohydrogénopolysiloxane comprenant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium, et de préférence au moins trois atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium ;
- C.** au moins un catalyseur d'hydrosilylation ;
- 10 **D.** au moins un inhibiteur choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci,
- E.** au moins un photoamorceur,
- F.** du tris(triméthylsilyl)silane (TTMSS).

15

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'inhibiteur **D** est un inhibiteur de type alcool α -acétylénique choisi parmi les composés de formule (D1) suivante :

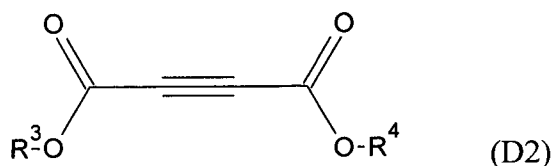


20 dans laquelle :

- le groupe R^1 représente un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle,
- le groupe R^2 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle,
- 25 - ou bien R^1 et R^2 constituent ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés un cycle aliphatique à 5, 6, 7 ou 8 chaînons, éventuellement substitué une ou plusieurs fois.

30 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'inhibiteur **D** est un inhibiteur de type diester α - α' -acétylénique choisi parmi les composés de formule (D2) suivante :

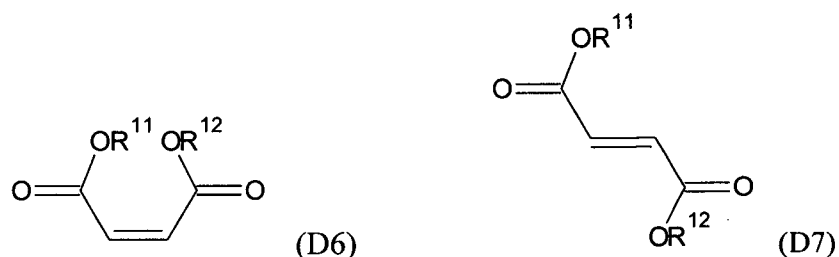
32



dans laquelle les groupe R^3 et R^4 , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle, un groupe arylalkyle ou un groupe silyle.

5

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'inhibiteur **D** est un inhibiteur de type maléate ou fumarate choisi parmi les composés de formules (D6) et (D7) suivantes :



10 dans lesquelles R^{11} et R^{12} , identiques ou différents, représentent indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle ou alcényle, un groupe cycloalkyle, un groupe (cycloalkyl)alkyle, un groupe aryle ou un groupe arylalkyle, lesdits groupes alkyles, alcényles, cycloalkyles, (cycloalkyl)alkyles, aryles et arylalkyles pouvant être substitués par un groupe alcoxy.

15

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un photoamorceur **E** de type I, et plus préférentiellement au moins une alpha-hydroxy-acétophénone, ou au moins un photoamorceur **E** de type II, et plus préférentiellement au moins une benzophénone ou un mélange de plusieurs

20 benzophénones.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les ratios molaires entre l'inhibiteur **D**, le photoamorceur **E** et le TTMS sont tels que :

- le ratio molaire entre le TTMS et l'inhibiteur **D** est compris entre 0,0001 et 20, de façon plus préférée entre 0,001 et 5, et de façon encore plus préférée entre 0,001 et 3 ; et/ou
- 25

- le ratio molaire entre le TTMSS et le photoamorceur **E** est compris entre 0,001 et 10, de façon plus préférée entre 0,005 et 5, et de façon encore plus préférée entre 0,01 et 2.
- 5 7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que, lorsque le catalyseur **C** comprend du platine, la quantité d'inhibiteur **D** représente entre 10 ppm et 2000 ppm en poids, de façon plus préférée entre 20 ppm et 1000 ppm en poids, par rapport au poids de platine.
- 10 8. Procédé de préparation d'un revêtement silicone, de préférence d'un revêtement silicone anti-adhérent, sur un substrat comprenant les étapes consistant à revêtir ledit substrat avec la composition silicone durcissable telle définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 et durcir cette composition par irradiation.
- 15 9. Procédé de préparation de matériaux élastomères durs consistant à provoquer le durcissement de la composition silicone durcissable telle définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 par irradiation et éventuellement par chauffage de ladite composition.
- 20 10. Utilisation d'un mélange d'un inhibiteur choisi parmi les alcools α -acétyléniques, les diesters α - α' -acétyléniques, les composés conjugués ène-yne, les cétones α -acétyléniques, les acrylonitriles, les maléates, les fumarates et les mélanges de ceux-ci, d'un photoamorceur et de TTMSS comme système d'inhibition dans une composition silicone durcissable.

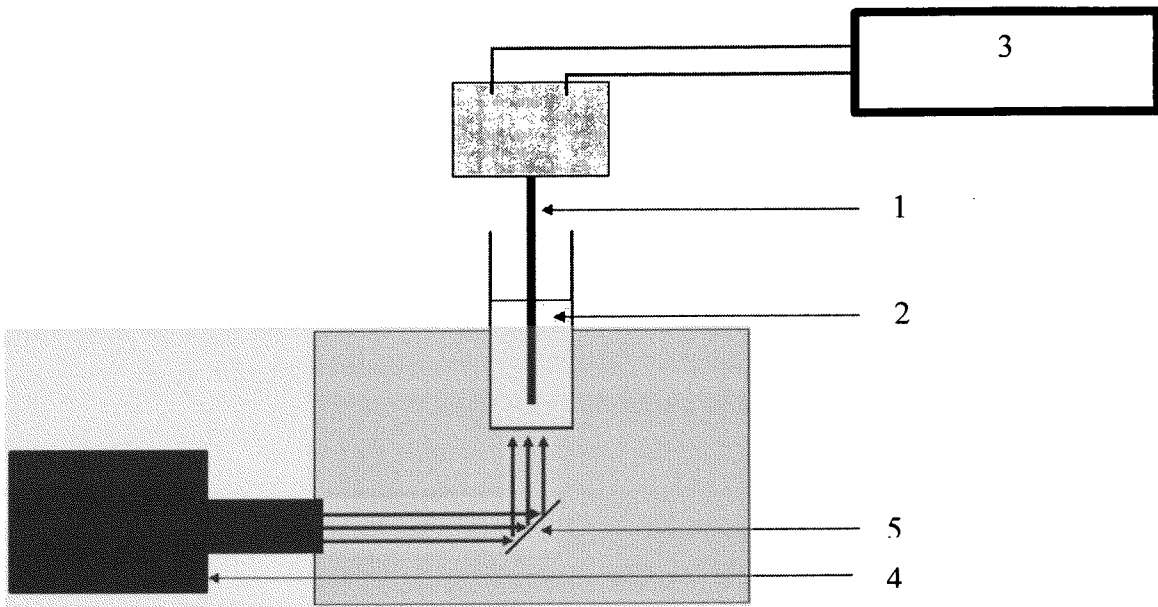


Figure 1

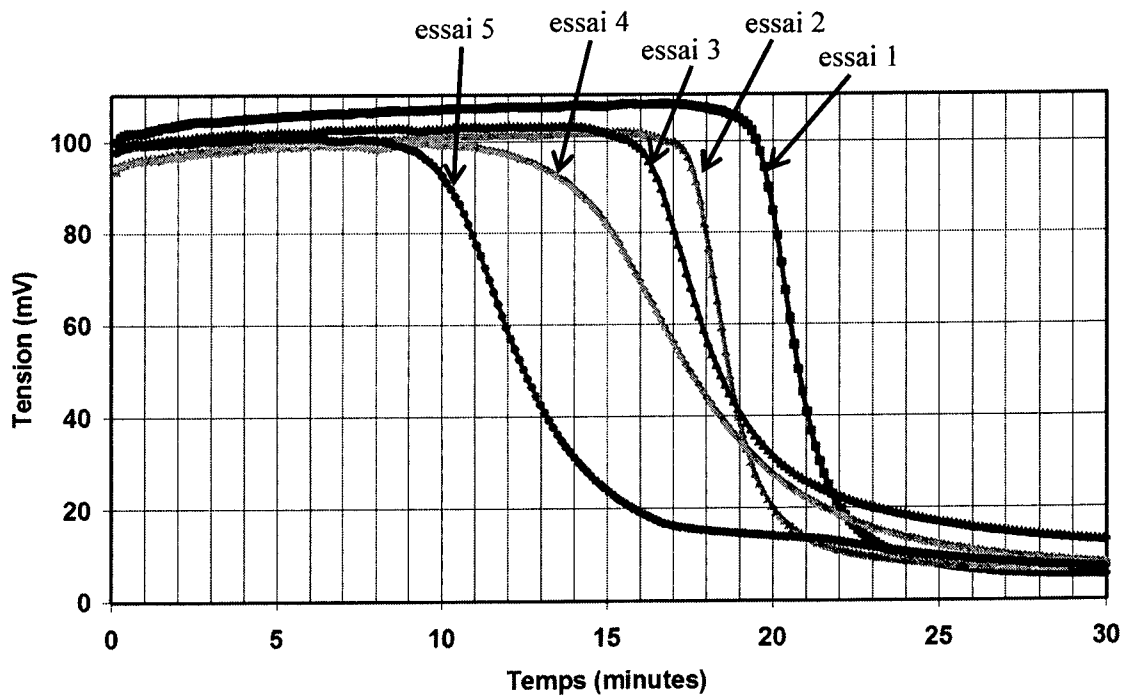


Figure 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/003352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09D183/04 C08G77/12 C08G77/20 C08L83/04
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C09D C08G C08L C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 238 033 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 23 September 1987 (1987-09-23) page 2, lines 36-49 page 4, lines 15-23, 41-47 -----	1-10
A	US 2003/027003 A1 (NAKAMURA TORU [JP] ET AL) 6 February 2003 (2003-02-06) page 2, paragraph 14-15 page 2, paragraph 24 - page 3, paragraph 26 page 3, paragraph 32-34 example 1 ----- -/--	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 January 2015	Date of mailing of the international search report 28/01/2015
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Denis, Cécile
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/003352

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 6 046 250 A (BOARDMAN LARRY D [US] ET AL) 4 April 2000 (2000-04-04) column 2, line 45 - column 3, line 18 column 9, lines 39-51 column 10, line 57 - column 11, line 9 example 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10
A	<p>M.A. TEHFE, F. LOURADOUR, J. LAVELÉE, J.-P. FOUASSIER: "Photopolymerization reactions: on the way to a green and sustainable chemistry", APPLIED SCIENCES, vol. 3, 24 April 2013 (2013-04-24), pages 490-514, XP002725162, page 495, paragraph 2.5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/003352

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0238033	A2	23-09-1987	CN 87101980 A	23-03-1988
			EP 0238033 A2	23-09-1987
			JP H0327587 B2	16-04-1991
			JP S62215658 A	22-09-1987

US 2003027003	A1	06-02-2003	CN 1358129 A	10-07-2002
			JP 4633880 B2	23-02-2011
			JP 2001198910 A	24-07-2001
			MX PA01009450 A	06-08-2002
			MY 126083 A	29-09-2006
			TW 553823 B	21-09-2003
			US 2003027003 A1	06-02-2003
			WO 0153051 A1	26-07-2001

US 6046250	A	04-04-2000	CA 2096113 A1	14-06-1992
			DE 69130870 D1	18-03-1999
			DE 69130870 T2	26-08-1999
			EP 0561919 A1	29-09-1993
			JP H06503594 A	21-04-1994
			US 6046250 A	04-04-2000
			WO 9210529 A1	25-06-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/003352

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D183/04 C08G77/12 C08G77/20 C08L83/04 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C08G C08L C08J C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 238 033 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 23 septembre 1987 (1987-09-23) page 2, ligne 36-49 page 4, ligne 15-23, 41-47 -----	1-10
A	US 2003/027003 A1 (NAKAMURA TORU [JP] ET AL) 6 février 2003 (2003-02-06) page 2, alinéa 14-15 page 2, alinéa 24 - page 3, alinéa 26 page 3, alinéa 32-34 exemple 1 -----	1-10
A	US 6 046 250 A (BOARDMAN LARRY D [US] ET AL) 4 avril 2000 (2000-04-04) colonne 2, ligne 45 - colonne 3, ligne 18 colonne 9, ligne 39-51 colonne 10, ligne 57 - colonne 11, ligne 9 exemple 1 -----	1-10
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 22 janvier 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 28/01/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Denis, Cécile

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>M.A. TEHFE, F. LOURADOUR, J. LAVELÉE, J.-P. FOUASSIER: "Photopolymerization reactions: on the way to a green and sustainable chemistry", APPLIED SCIENCES, vol. 3, 24 avril 2013 (2013-04-24), pages 490-514, XP002725162, page 495, alinéa 2.5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/003352

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0238033	A2	23-09-1987	CN 87101980 A	23-03-1988
			EP 0238033 A2	23-09-1987
			JP H0327587 B2	16-04-1991
			JP S62215658 A	22-09-1987

US 2003027003	A1	06-02-2003	CN 1358129 A	10-07-2002
			JP 4633880 B2	23-02-2011
			JP 2001198910 A	24-07-2001
			MX PA01009450 A	06-08-2002
			MY 126083 A	29-09-2006
			TW 553823 B	21-09-2003
			US 2003027003 A1	06-02-2003
			WO 0153051 A1	26-07-2001

US 6046250	A	04-04-2000	CA 2096113 A1	14-06-1992
			DE 69130870 D1	18-03-1999
			DE 69130870 T2	26-08-1999
			EP 0561919 A1	29-09-1993
			JP H06503594 A	21-04-1994
			US 6046250 A	04-04-2000
			WO 9210529 A1	25-06-1992
