

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
29 décembre 2010 (29.12.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/149870 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 77/08 (2006.01) **C09J 7/02** (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) **C08J 7/04** (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01) **C08J 9/00** (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01) **C08J 9/02** (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) **B01J 31/22** (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) **B01J 31/28** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/000441

(22) Date de dépôt international :

15 juin 2010 (15.06.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0902981 19 juin 2009 (19.06.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :

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

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) :

MALIVERNEY, Christian [FR/FR]; La Bigaudière,
F-69690 Saint Julien Sur Bibost (FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; Bluestar Silicones

France, 55, avenue des Frères Perret, F-69191 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : SILICONE COMPOSITION SUITABLE FOR CROSS-LINKING BY DEHYDROCONDENSATION IN THE PRESENCE OF A METAL CATALYST

(54) Titre : COMPOSITION SILICONE RETICULABLE PAR DESHYDROGENOCONDENSATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE

(57) Abstract : The present invention relates to a silicone composition including components containing SiH/SiOH groups, which can be polymerised/cross-linked by a dehydrocondensation reaction in the presence of a catalyst which is an iron-based complex or salt, requiring a low activation temperature.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition silicone comprenant des composants porteurs de groupements SiH/SiOH et polymérisable/réticulable par une réaction de déshydrogéné-condensation, en présence d'un catalyseur qui est un complexe ou sel à base de fer, et nécessitant une faible température d'activation.



WO 2010/149870 A1

COMPOSITION SILICONE RETICULABLE PAR DESHYDROGENOCONDENSATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR METALLIQUE

5 La présente invention concerne le domaine de la catalyse des réactions de déshydrogénécondensation permettant la polymérisation/réticulation de silicone. Les espèces réactives en jeu sont des monomères, oligomères, et/ou polymères de nature polyorganosiloxane.

10 Les motifs réactifs concernés dans ces espèces sont d'une part les motifs $\equiv\text{SiH}$ et d'autre part les motifs $\equiv\text{SiOH}$. La déshydrogénécondensation entre ces motifs réactifs silicones conduit à la formation de liaisons $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ et à la libération d'hydrogène gazeux.

15 Cette déshydrogénécondensation est une alternative aux voies de polymérisation/réticulation connues dans le domaine des silicones, à savoir la voie polyaddition par réaction entre des motifs $\equiv\text{SiH}$ et $\equiv\text{Si-alcényle}$ (vinyle), ainsi qu'à la voie polycondensation par réaction entre des motifs $\equiv\text{SiOR}$ et $\equiv\text{SiOR}$ (avec R = alkyle). Toutes ces voies de polymérisation / réticulation conduisent à des produits silicones plus ou
20 moins polymérisés et plus ou moins réticulés, qui peuvent constituer des produits utilisables dans de multiples applications : adhésifs, produits d'étanchéification, produits de jointage, apprêt d'adhésion, revêtements anti-adhérents, mousses.....

Il est connu selon le brevet français FR-B-1 209 131 qu'une réaction entre un silanol
25 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ et un dit organosiloxane $[(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{O}]$ avec Me = méthyle et Ph = phényle, par déshydrogénécondensation peut être catalysée par un acide chloroplatinique ($\text{H}_2\text{PtCl}_6, 6\text{H}_2\text{O}$).

Il est aussi connu d'utiliser un complexe du rhodium $(\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3)$, par
30 exemple tel que cité dans le brevet américain US-B-4,262,107, un complexe du platine tel que le catalyseur de Karstedt, les catalyseurs métalliques à base de platine, de rhodium, de palladium, ou d'iridium. Comme catalyseur à base d'iridium on peut citer les composés suivants: $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{TPP})_2$, $\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$; $\text{IrH}(\text{Cl})_2(\text{TPP})_3$;
 $[\text{IrCl}(\text{Cyclooctène})_2]_2$ $\text{IrI}(\text{CO})(\text{TPP})_2$ et $\text{IrH}(\text{CO})(\text{TPP})_3$ formules dans lesquelles TPP
35 signifie un groupement triphénylphosphine et acac un groupement acétylacétonate.

D'autres exemples, sont des catalyseurs comme les amines, le nickel colloïdal ou le dilaurate de dibutylétain (voir l'ouvrage de NOLL « Chemistry and technology of silicones », page 205, Academic Press, 1968-2ème édition). Cependant, les catalyseurs à base d'alkylétain, bien que très efficaces, le plus souvent incolores, liquides et solubles dans
5 les huiles silicones présentent l'inconvénient d'être toxiques (CMR2 toxiques pour la reproduction).

D'autres catalyseurs tels que des dérivés de bore de type tris (pentafluorophényl) borane sont décrits dans la demande de brevet français 25 FR-A-2 806 930.

10

Le brevet américain US-B-4,262,107 décrit une composition silicone comprenant un polydiméthylsiloxane à extrémités silanol, un réticulant constitué par un polyorganosiloxane à motifs $\equiv\text{SiH}$ dans la chaîne et à extrémités triméthylsilyle et un catalyseur constitué par un complexe du rhodium ($\text{RhCl}_3 [(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{S}]_3$). Cette composition
15 silicone réticulable par déshydrogénécondensation en présence d'un complexe de rhodium, peut être utilisée pour la réalisation de revêtements anti-adhérents sur des supports souples tels que le papier et les films plastiques ou métalliques. La réticulation s'opère à une température de 150°C.

20 La demande de brevet européen EP-A-1 167 424 décrit l'obtention de copolymères silicones blocs linéaires par déshydrogénécondensation d'un polydiméthylsiloxane à extrémités silanol et d'un polyorganosiloxane comprenant des groupements aromatiques et à extrémités $\equiv\text{SiH}$ en présence d'un catalyseur métallique qui peut-être à base de platine, de rhodium, de palladium ou d'iridium, le platine étant particulièrement préféré.

25

La demande de brevet français FR-A-2 806 930 décrit l'utilisation de dérivés de bore de type tris(pentafluorophényl)borane à titre de catalyseur thermoactivable pour la déshydrogénécondensation entre un polyorganosiloxane à motifs $\equiv\text{SiH}$ et un polyorganosiloxane à motifs terminaux $\equiv\text{SiOH}$. De telles compositions silicones
30 réticulables par déshydrogénécondensation en présence d'acides de Lewis du type des dérivés de bore, sont utilisables pour la fabrication de revêtements anti-adhérents sur supports souples, notamment sur papier, ainsi que dans la fabrication de mousses silicones réticulées dans lesquelles le dégagement d'hydrogène et la qualité du réseau de réticulation sont contrôlés.

35

Il ressort de cette revue de l'état de la technique relative à la catalyse de déshydrogénécondensation entre un polyorganosiloxane à motif siloxyle $\equiv\text{SiOH}$ et un polyorganosiloxane à motif siloxyle $\equiv\text{SiH}$, qu'il existe un besoin significatif pour :

- 1) trouver de nouveaux catalyseurs sans étain
- 5 2) diminuer la température d'activation du catalyseur, et
- 3) limiter les réactions secondaires.

Ainsi, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de proposer une composition silicone comprenant des composants porteurs de groupements $\equiv\text{SiH}/\equiv\text{SiOH}$ et polymérisable/réticulable par une réaction de déshydrogéné-condensation, en
10 présence d'un catalyseur non toxique, ne contenant pas d'étain et ne nécessitant qu'une faible température d'activation

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé pour
15 polymériser et/ou réticuler une composition du type de celle évoquée dans l'énoncé des objectifs ci-dessus ; ce procédé se devant d'être rapide économique et performant en termes de qualité de produit final obtenu.

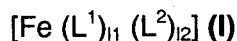
Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation
20 d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un support (de préférence souple), consistant à utiliser le procédé de réticulation/polymérisation ou de la composition mentionnée supra.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation
25 d'au moins un article en mousse silicone réticulée, consistant à utiliser le procédé de réticulation/polymérisation susvisé et/ou la composition mentionnée supra dans les objectifs, ce procédé permettant de contrôler le volume d'hydrogène gazeux dégagé et la qualité de l'élastomère formé.

30 Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord une composition siloxanique **X** polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-condensation comprenant :

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **B** ayant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiH}$;
- 35 - au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **C** présentant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiOH}$;

- une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogénécondensation **A** qui est un complexe ou sel métallique de formule **(I)**:



dans laquelle:

- 5 - $I_1 \geq 1$, $I_2 \geq 0$ et $I_1 + I_2 = 3$;
- le symbole L^1 représente un ligand β -dicarboxylé choisi parmi le groupe constitué par un anion β -dicarboxylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarboxylé, et un anion acétylacétato dérivé d'un β -cétoester avec la condition supplémentaire que lorsque $I_1 \geq 2$, les symboles L^1 sont identiques ou différents;
- 10 avec la condition supplémentaire que lorsque $I_1 = 3$ alors le symbole L^1 n'est pas l'acétylacétonate (acac), et
- le symbole L^2 représente un ligand anionique différent de L^1 et lorsque $I_2 = 2$, les symboles L^2 sont identiques ou différents.
- éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique **D** ; et
- 15 - éventuellement au moins une charge **E**.

Selon une disposition préférée de réalisation de l'invention, le ligand β -dicarbonylato L¹ est un anion β -dicétonato dérivé d'une β -dicétone ou un anion β -cétoesterato dérivé d'un β -cétoester de formule (II) suivante:



dans laquelle :

- 25 - R¹ représente un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, substitué ou non, en C₁-C₃₀ ou un aromatique substitué ou non,
- R² est un hydrogène ou un radical hydrocarboné, en général alkyle, présentant
avantageusement au plus 4 atomes de carbone ;
- R³ représente un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀ linéaire, cyclique ou ramifié,
substitué ou non, un aromatique substitué ou non, ou un radical -OR⁴ avec R⁴ qui
représente un radical hydrocarboné en C₁-C₃₀ linéaire, cyclique ou ramifié, substitué ou
30 non, avec
- R¹ et R² peuvent être reliés pour former un cycle, et
- R² et R⁴ peuvent être reliés pour former un cycle.

Parmi les β -dicétones de formule (II) particulièrement intéressantes pour la composition selon l'invention, on citera celles choisies parmi le groupe constitué par les β -dicétones: 2,4-pentanedione (*acac*); l'hexanedione-2,4; heptanedione-2,4;

heptanedione-3,5; l'éthyl-3-pentanedione-2,4; méthyl-5-hexanedione-2,4; octanedione-2,4; octanedione-3,5; diméthyl-5,5-hexanedione-2,4; méthyl-6-heptanedione-2,4; diméthyl-2,2-nonanedione-3,5; diméthyl-2,6 heptanedione-3,5; 2-acétylcyclohexanone (*Cy-acac*); 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione (*t-Bu-acac*); 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (*F-acac*); benzoylacétone; dibenzoyl-méthane; 3-méthyl-2,4-pentadione; 3-acétyl-pentane-2-one; 3-acétyl-2-hexanone; 3-acétyl-2-heptanone; 3-acétyl-5-méthyl-2-hexanone; stéaroylbenzoylméthane; octanoylbenzoylméthane; 4-t-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane; 4,4'-diméthoxy-dibenzoylméthane et 4,4'-di-tert-butyl-dibenzoylméthane.

10

Selon une autre disposition préférée de réalisation de l'invention, le ligand β -dicarbonylato L^1 est un anion β -cétoestérato choisi parmi le groupe constitué par les anions dérivés des composés suivants: les esters méthylique, éthylique, n-propylique, isopropylique, n-butylique, sec-butylique, isobutylique, tertibutylique, isopentylique, n-hexylique, n-octylique, méthyl-1 heptylique, n-nonylique, n-décylique et n-dodécylique de l'acide acétylacétique ou ceux décrit dans la demande de brevet FR-A-1435882.

Pour détailler un peu plus la nature des éléments constitutifs du complexe métallique **A** selon l'invention, il importe de préciser que L^2 est un ligand anioniques qui peut être sélectionnés dans le groupe constitué par les anions: fluoro (F^-), chloro (Cl^-), triiodo(1^-) (I_3^-), difluorochlorato(1^-) [ClF_2^-], hexafluoroiodato(1^-) [IF_6^-], oxochlorato(1^-) (ClO^-), dioxochlorato(1^-) (ClO_2^-), trioxochlorato(1^-) (ClO_3^-), tétraoxochlorato(1^-) (ClO_4^-), hydroxo (OH^-), mercapto (SH^-), sélénuro (SeH^-), hyperoxo (O_2^-), ozonido (O_3^-), hydroxo (OH^-), hydrodisulfuro (HS_2^-), méthoxo (CH_3O^-), éthoxo ($C_2H_5O^-$), propoxydo ($C_3H_7O^-$), méthylthio (CH_3S^-), éthanethiolato ($C_2H_5S^-$), 2-chloroéthanolato ($C_2H_4ClO^-$), phénoxydo ($C_6H_5O^-$), phénylthio ($C_6H_5S^-$), 4-nitrophénolato [$C_6H_4(NO_2)O^-$], formato (HCO_2^-), acétato ($CH_3CO_2^-$), propionato ($CH_3CH_2CO_2^-$), azoturo (N_3^-), cyano (CN^-), cyanato (NCO^-), thiocyanato (NCS^-), sélénocyanato (NCS^-), amido (NH_2^-), phosphino (PH_2^-), chloroazanuro ($ClHN^-$), dichloroazanuro (Cl_2N^-), [méthanaminato(1^-)] (CH_3NH^-), diazénuro ($HN=N^-$), diazanuro (H_2N-NH^-), diphosphénuro ($HP=P^-$), phosphonito (H_2PO^-), phosphinato ($H_2PO_2^-$), carboxylato, énolato, les amidures, alkylato et arylato.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, L^2 est un ligand anionique sélectionné dans le groupe constitué par les anions: acétate, oxalate, propionate, butyrate, isobutyrate, diéthylacétate, benzoate, 2-éthylhexanoate, stéarate, méthoxyde,

35

éthoxyde, isopropoxyde, tert-butoxyde, tert-pentoxyde, 8-hydroxyquinolate, naphténate, tropolonate et l'anion oxo O^{2-} .

Selon un mode de réalisation préféré le catalyseur de déshydrogéné-condensation

5 **A** est choisi le groupe constitué par les molécules **(1)** à **(7)** suivantes:

(1): $[Fe (t-Bu-acac)_3]$ avec $(t-Bu-acac)$ = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énolate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

(2): $[Fe (EAA)_3]$ avec EAA = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate,

10 **(3):** $[Fe (iPr-AA)_3]$ avec $iPr-AA$ = l'anion isopropyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate,

(4): $[Fe (iBu-AA)_3]$ avec $iBu-AA$ = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,

(5): $[Fe (tBu-AA)_3]$ avec $tBu-AA$ = l'anion tertibutyle acétoacétato ou l'anion
15 énolate du tertibutyle acétoacétate,

(6): $[Fe (EAA)_2 (2\text{-éthylhexanoato})]$ avec EAA = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate, et

(7): $[Fe (EAA) (2\text{-éthylhexanoato})_2]$ avec EAA = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate.

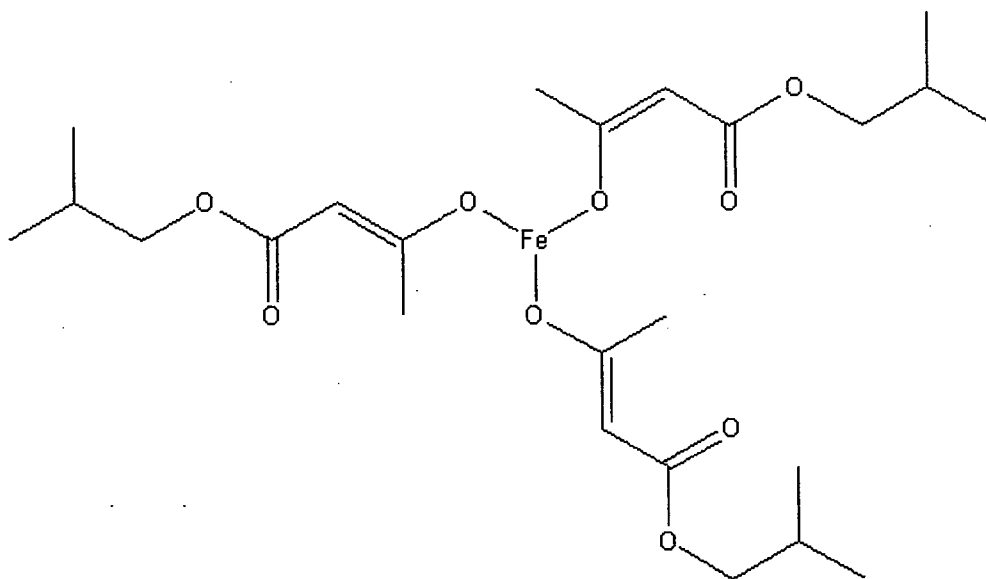
20

Le catalyseur **(6)** présente l'avantage d'être liquide à température ambiante (25°C).

Selon un mode de réalisation avantageux, le catalyseur de polycondensation **A** est un composé choisi parmi le groupe constitué par les molécules **(4)** et **(5)** suivantes

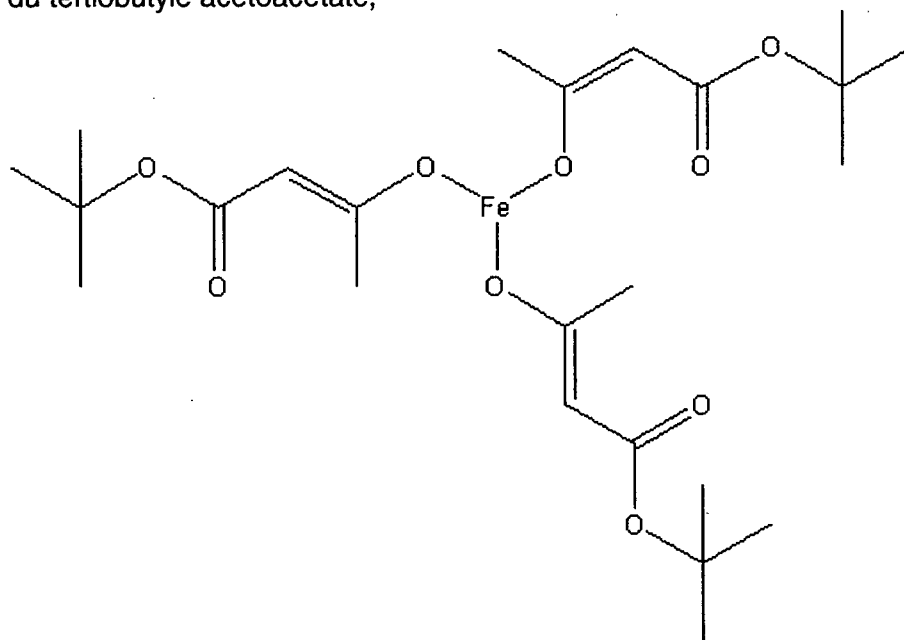
25 **(4):** $[Fe (iBu-AA)_3]$ avec $iBu-AA$ = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,

7



(4)

(5): $[\text{Fe}(\text{tBu-AA})_3]$ avec tBu-AA = l'anion tertibutyle acétoacétato ou l'anion
 5 énoate du tertibutyle acétoacétate,



(5)

La mise en œuvre de tels composés même en faible quantité, permet de catalyser
 10 cette réaction de déshydrogénécondensation entre espèces siloxaniques comprenant
 des motifs $\equiv\text{SiH}$ et $\equiv\text{SiOH}$, dans des conditions douces de température. Des réseaux ou
 des polymères silicones sont ainsi obtenus en quelques minutes, à température
 ambiante.

Les conformément à l'invention sont performants et économiques, notamment au regard des catalyseurs platiniques.

Ils sont également intéressants du fait qu'à faible concentration, ils ne nécessitent
5 que de quantités limitées d'énergie pour activer la déshydrogénécondensation. En particulier, ils sont en effet efficaces dès la température ambiante.

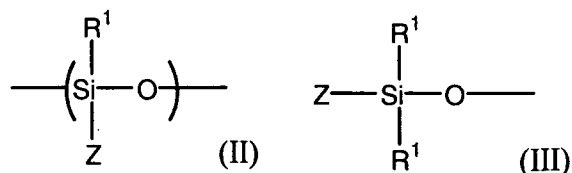
Ils sont en particulier intéressants pour préparer des réseaux silicone élastomères dans des conditions douces et économiques. Les applications visées dans ce cas
10 concernent notamment l'anti-adhérence papier où l'on souhaite remplacer les systèmes actuels par des systèmes moins onéreux et les mousses de silicones où l'on recherche à contrôler le dégagement d'hydrogène et la qualité du réseau. Pour la première application, il est préférable de contrôler la diffusion de l'hydrogène afin d'éviter la formation de bulles. Pour la seconde application, il faut gérer la taille des bulles, afin
15 d'optimiser les propriétés de la mousse finale.

Ces résultats sont d'autant plus significatifs que la réactivité des espèces silicoxaniques, notamment pour former des produits non linéaires (réticulés), n'est pas très élevée si on la compare à celle des hydrogénosilanes et des alcools dans la
20 déshydrogénécondensation.

Sur le plan quantitatif, le catalyseur **A** selon l'invention, est avantageusement présent dans une quantité variant entre $1 \cdot 10^{-6}$ et 5 parties en poids de la matière sèche en monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane à faire réagir.
25

De manière préférentielle, les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes **B** à motifs réactifs $\equiv \text{SiH}$ possèdent au moins un motif de formule (II) et sont terminés par des motifs de formule (III) ou sont des cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :

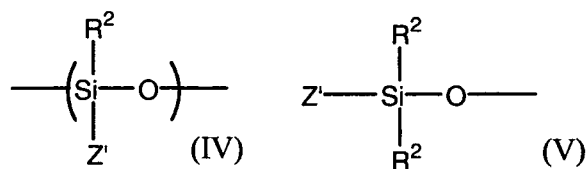
30



dans lesquelles :

- les symboles R^1 , identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,
- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :
 - un radical hydrogène, ou
 - un groupement R^1 avec la condition qu'il y a par molécule, au moins deux symboles Z représentant un atome d'hydrogène.

Selon un mode de réalisation préférentiel, les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes **C** -à motifs réactifs $\equiv\text{SiOH}$ possèdent au moins un motif de formule **(IV)** et sont terminés par des motifs de formule **(V)** ou cycliques constitués de motifs de formule **(IV)** représentées ci-dessous :

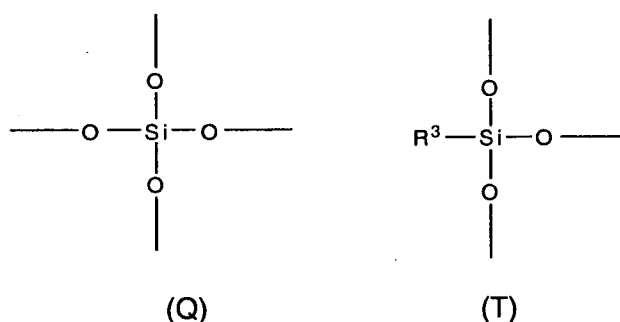


dans lesquelles :

- les symboles R^2 , identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone, et
- les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :
 - un groupement hydroxyle, ou
 - un groupement R^2 avec la condition que par molécule, au moins deux symboles Z représentant un groupement hydroxyle $-OH$.

Les espèces de type **B** et **C** peuvent également inclure dans leur structure des motifs dits (Q) ou (T) définis comme indiqué ci-après :



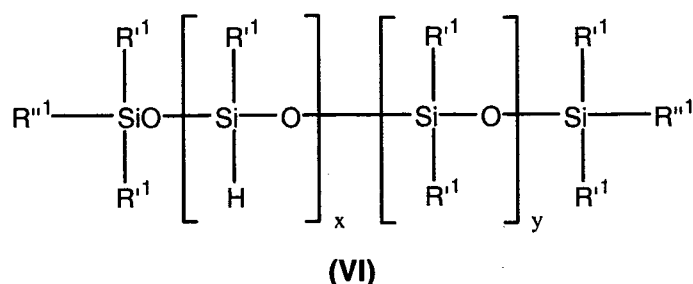
avec R^3 pouvant représenter l'un des substituants proposés pour R^1 ou R^2 .

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes **B** utilisés comportent de 1 à 50 motif(s) siloxyle(s) $\equiv SiH$ par molécule.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes **C** utilisés comportent de 1 à 50 motifs siloxyle(s) $\equiv SiOH$ par molécule.

Sont notamment préférés à titre de dérivés **B** les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes **B** à motif réactif $\equiv SiH$ répondent à la formule générale (VI) :

11



dans laquelle :

- x et y représentent chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et

5 200

- R^{'1} et R^{''1} représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

10

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou

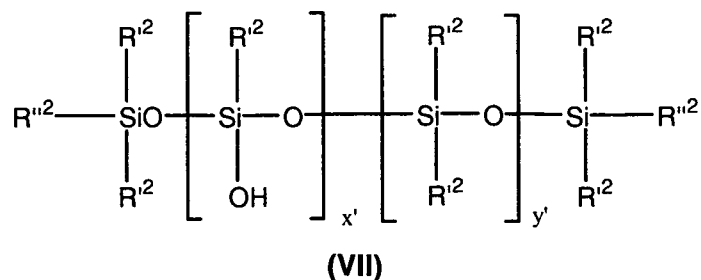
15

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle, et

- R^{''1} pouvant également correspondre à l'hydrogène, avec la condition selon laquelle que les radicaux R^{'1} correspondent à l'hydrogène quand x = 0.

20

Sont notamment préférés à titre de dérivés **C** les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes **C** à motif réactif ≡SiOH répondent à la formule générale (VII) :



25

dans laquelle :

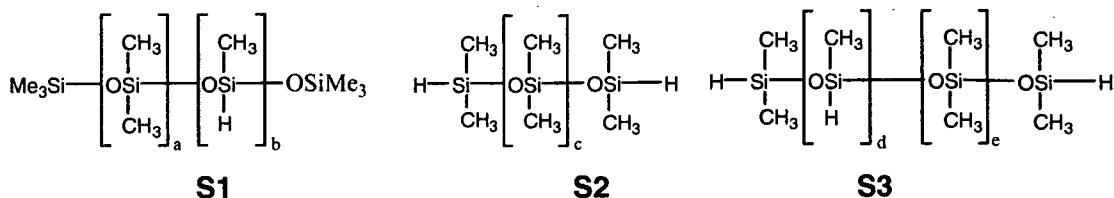
- x' et y' représente chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 1200,

- R^{12} et R'^{12} représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle, et

- R'^{12} pouvant également correspondre à OH, avec la condition selon laquelle les radicaux R'^{12} correspondent à OH quand $x' = 0$.

Conviennent tout particulièrement à l'invention à titre de dérivés de silicone **B** les composés suivants :



avec a, b, c, d et e représentant un nombre variant de :

- dans le polymère de formule **S1** :

$$0 \leq a \leq 150 \text{ de préférence } 0 \leq a \leq 100 \text{ de préférence } 0 \leq a \leq 20$$

et

$$1 \leq b \leq 55 \text{ de préférence } 10 \leq b \leq 55 \text{ de préférence } 30 \leq b \leq 55$$

- dans le polymère de formule **S2** :

$$0 \leq c \leq 15$$

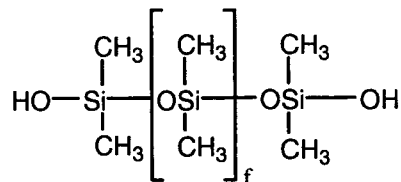
- dans le polymère de formule **S3** :

$$5 \leq d \leq 200 \text{ de préférence } 20 \leq d \leq 50$$

et

$$2 \leq e \leq 50 \text{ de préférence } 10 \leq e \leq 30.$$

Conviennent tout particulièrement à l'invention à titre de dérivés de silicone **C** les composés de formule **S4** suivante:



5

S4

avec $1 \leq f \leq 1200$ de préférence $50 \leq f \leq 400$, et plus préférentiellement encore $150 \leq f \leq 250$.

Dès lors que les espèces siloxaniques **B** et **C** sont des oligomères, des polymères, ils peuvent être décrits comme indiqué ci-après.

10

Le polyorganosiloxane **B** peut être linéaire (e.g. (VI)), ramifié ou cyclique. Pour des raisons économiques, sa viscosité est de préférence inférieure à 100 mPa.s ; les radicaux organiques identiques ou différents sont de préférence méthyle, éthyle et/ou phényle. Lorsque celui-ci est linéaire, les atomes d'hydrogène des fonctions $\equiv\text{SiH}$ sont liés

15

directement aux atomes de silicium situés en bout(s) de chaîne et/ou dans la chaîne.

A titre d'exemple de constituant **B** linéaire, on peut citer les polyméthylhydrogénosiloxanes à extrémités triméthylsiloxyl et/ou hydrogénodiméthylsiloxyl.

20

Parmi les polymères cycliques, peuvent être cités ceux répondant aux formules suivantes :



Le constituant **C** peut présenter une viscosité pouvant atteindre 200 000 mPa.s.

Pour des raisons économiques, on choisit un constituant dont la viscosité est généralement de l'ordre de 20 à 10 000 mPa.s.

25

Les groupes organiques identiques ou différents généralement présents dans les constituants **C**, huiles ou gommes α,ω -hydroxylées, sont les radicaux méthyle, éthyle, phényle, trifluoropropyle. De préférence, au moins 80 % en nombre desdits groupes organiques sont des groupes méthyles liés directement aux atomes de silicium. Dans le

30

cadre de la présente invention, on préfère plus spécialement les α,ω -bis (hydroxy)polydiméthylsiloxanes.

Le polyorganosiloxane **C** peut-être une résine. Les résines **C** à fonctions silanol
5 présentent par molécule au moins un des motifs $R'SiO_{1/2}$ (motif M) et $R'^2SiO_{2/2}$ (motif D), en association avec au moins un des motifs $R'SiO_{3/2}$ (motif T) et $SiO_{4/2}$ (motif Q). Les radicaux R' généralement présents sont méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle. Comme exemples de résines, on peut citer les résines MQ(OH), MDQ(OH), TD(OH) et MDT(OH).

10

Il est possible de mettre en œuvre des solvants des polyorganosiloxanes **B** ou **C** de façon à régler la viscosité de la composition. A titre d'exemples de tels solvants classiques de polymères silicones, on peut citer les solvants de type aromatique tels que xylène et toluène, les solvants aliphatiques saturés tels que hexane, heptane, white-
15 spirit®, tétrahydrofurane et diéthyléther, les solvants chlorés tels que chlorure de méthylène et perchloroéthylène. Dans le cadre de la présente invention, on préférera toutefois ne pas utiliser de solvant.

Le ratio molaire $\equiv SiH/\equiv SiOH$ est avantageusement compris entre 1 et 100, de
20 préférence entre 10 et 50 et, plus préférentiellement encore entre 15 et 45.

La composition selon l'invention peut également comprendre une ou plusieurs résines polyorganosiloxanes **D**. Ces résines sont des oligomères ou polymères polyorganosiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles sont
25 présentes sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule:

$R^3SiO_{1/2}$ (motif M), $R'^2SiO_{2/2}$ (motif D), $R'SiO_{3/2}$ (motif T) et $SiO_{4/2}$ (motif Q), avec l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

30 Les radicaux R' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C_1 - C_6 , les radicaux alcényles en C_2 - C_4 phényle ou trifluoro-3,3,3 propyle.

On peut citer par exemple : comme radicaux R' alkyles, les radicaux méthyle,
35 éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinylyles.

On doit comprendre que dans les résines polyorganosiloxanes **D** du type précité, une partie des radicaux R' sont des radicaux alcényles.

5 Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés **D**, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D et/ou T. Comme exemples de résines -E- qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ ou MQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupes vinyle comprise entre 0,2 et 10 %
10 en poids, ces groupes vinyle étant portés par les motifs M et/ou D.

Cette résine **D** est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 5 et 70 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 10 et 60 % en poids et, plus préférentiellement encore, entre 20 et 60 %
15 en poids.

La composition selon l'invention peut également contenir une charge **E** de préférence minérale et choisie parmi les matières siliceuses ou non. Quand il s'agit de matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante. Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les
20 poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélange.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 μm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m^2/g , de préférence comprise entre 100 et 300 m^2/g .

25

Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées.

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir
30 comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, le zircon, un zirconate, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une
35 granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m^2/g .

De façon pratique mais non limitative, la charge employée est une silice.

La charge peut être traitée à l'aide de tout agent de compatibilisation approprié et
5 notamment l'hexaméthylidisilazane. Pour plus de détails à cet égard, on peut se référer
par exemple au brevet FR-B-2 764 894.

Sur le plan pondéral, on préfère mettre en œuvre une quantité de charge comprise
entre 5 et 30% et de préférence entre 7 et 20 % en poids par rapport à l'ensemble des
10 constituants de la préparation.

Naturellement, la composition peut être enrichie à l'aide de toutes sortes d'additifs
selon les applications finales visées.

15 Dans l'application anti-adhérence sur supports souples (papier ou film polymère), la
composition peut comprendre un système modulateur d'adhérence sélectionné parmi les
systèmes connus. Il peut s'agir de ceux décrits dans le brevet français FR-B-2 450 642,
le brevet US-B-3,772,247 ou la demande de brevet européen EP-A-0 601 938.

20 D'autres additifs fonctionnels de cette composition, peuvent être des bactéricides,
des photosensibilisateurs, des fongicides, des inhibiteurs de corrosion, des agents
antigels, des agents de mouillage, des antimousses, des latex synthétiques, des
colorants ou des acidifiants.

25 Parmi les additifs classiques, on peut citer également les promoteurs d'adhérents
tels que par exemple ceux comprenant au moins un organosilane alcoxylé, au moins un
composé organosilicié époxydé, et au moins un chélate de métal et/ou un alcoxyde
métallique par exemple

- Vinyle TriMéthoxySilane ou VTMO
- 30 - GLYcidoxypropyltriMéthOxysilane) ou GLYMO, et
- titanate de tertiobutyle ou TBOT.

Cette composition peut être une solution ou une émulsion. Dans ce dernier cas,
elle peut comporter alors au moins un tensioactif et éventuellement au moins un agent de
35 fixation du pH tel que $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ et/ou $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$.

Un autre moyen de définition de l'invention consiste à l'appréhender sous l'angle de l'utilisation d'au moins un catalyseur **A** selon l'invention et tel que défini ci-dessus pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **B** ayant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiH}$ et, d'autre part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **C** présentant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiOH}$.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition siloxanique **X** selon l'invention et telle que définie ci-dessus caractérisé en ce que l'on effectue une réaction de déshydrogénécondensation entre lesdits composés **B** et **C** et en ce que ladite déshydrogénécondensation est initiée par le catalyseur **A** selon l'invention et tel que défini ci-dessus.

Deux modes de réalisation sont possibles pour l'ajout du catalyseur conforme à l'invention.

Celui-ci peut soit être ajouté au mélange des composés **B** et **C**, par exemple des polymères du type S1, S2 ou S3 avec un polymère du type S4, soit, de préférence, être au préalable mélangé avec le composé **C**, par exemple le polymère du type S4, avant d'être mis en présence du composé **B**, par exemple le polymère S1 ou S2 ou S3.

Quelle que soit la variante considérée, le catalyseur peut être mis en œuvre tel quel ou en solution dans un solvant.

Généralement, les mélanges sont réalisés sous agitation à température ambiante.

La solution de catalyseur peut par exemple être utilisée pour préparer un bain avec le ou les monomères, oligomères et/ou polymères à polymériser et/ou réticuler par déshydrogénécondensation, de manière à ce que la concentration du ou des catalyseurs présents soit comprise entre 0,01 et 5% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0,05 et 0,5%.

La préparation de la composition silicone selon l'invention, utilisable notamment comme base d'enduction pour la réalisation de revêtements anti-adhérents à caractère hydrofuge s'effectue à l'aide des moyens et selon les méthodologies de mélanges bien

connues de l'homme de l'art qu'il s'agisse de compositions avec ou sans solvants ou d'émulsions.

5 L'invention concerne également un procédé de réalisation d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un support, de préférence souple, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à appliquer sur ce support une composition siloxanique **X** selon l'invention et telle que définie ci-dessus, puis à laisser réticuler la composition siloxanique **X** éventuellement après activation thermique jusqu'à une température de 110°C.

10 Conformément à ce procédé, les compositions peuvent être appliquées à l'aide de dispositifs utilisés sur les machines industrielles d'enduction du papier tels qu'une tête d'enduction à cinq rouleaux, des systèmes à lames d'air ou à barre égalisatrice, sur des supports ou matériaux souples, puis durcies par circulation dans des fours-tunnels chauffés à 110°C.

15

Lesdites compositions peuvent être déposées sur tout matériau ou substrat souple tel que papiers de types divers (supercalendré, couché, glassine), cartons, feuilles de cellulose, feuilles en métal, films de matière plastique (polyester, polyéthylène, polypropylène...).

20

Les quantités de compositions déposées sont de l'ordre de 0,5 à 2 g par m² de surface à traiter, ce qui correspond au dépôt de couches de l'ordre de 0,5 à 2 µm.

25 Les matériaux ou supports ainsi enduits peuvent ultérieurement être mis en contact avec des matières adhésives quelconques caoutchoucs, acryliques ou autres, sensibles à la pression. La matière adhésive est alors aisément détachable dudit support ou matériau.

30 Les supports souples revêtus d'un film silicone anti-adhérent peuvent être par exemple:

- un ruban adhésif dont la face interne est enduite d'une couche d'adhésif sensible à la pression et dont la face externe comporte le revêtement silicone anti-adhérent ;
- ou un papier ou un film polymère de protection de la face adhésive d'un élément autocollant ou adhésif sensible à la pression ;
- 35 - ou un film polymère du type polychlorure de vinyle (PVC), Polypropylène, Polyéthylène ou Polyéthylènetéréphtalate.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à faire réticuler une composition telle que définie ci-dessus, en faisant en sorte qu'au moins
5 une partie de l'hydrogène gazeux formé ne soit pas évacuée du milieu réactionnel.

Les compositions selon l'invention sont utiles dans le domaine des revêtements anti-adhérents sur les peintures, de l'encapsulation de composants électriques et électroniques, des revêtements pour textiles, ainsi que dans le domaine du gainage de
10 fibres optiques.

L'invention a également pour objet tous revêtements obtenus par réticulation et/ou polymérisation de la composition siloxanique **X** selon l'invention et telle que définie ci-dessus. Ces revêtements peuvent être de type vernis, revêtement adhésif, revêtement
15 anti-adhérent et/ou encre.

L'invention vise également :

- tous articles constitués d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue de la composition siloxanique **X** susvisée réticulée et/ou polymérisée thermiquement ;
- 20 - ainsi que la mousse silicone réticulée obtenue par réticulation d'une composition siloxanique **X** susvisée.

EXEMPLES :

25 1) Préparation des catalyseurs (4) et (5) selon l'invention

(4): $[\text{Fe} (i\text{Bu-AA})_3]$ avec $i\text{Bu-AA}$ = l'anion isobutyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,

(5): $[\text{Fe} (t\text{Bu-AA})_3]$ avec $t\text{Bu-AA}$ = l'anion tertiobutyle acétoacétate ou l'anion énolate du tertiobutyle acétoacétate,

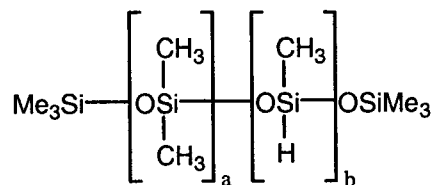
30

Une solution de 112 mmol de méthylate de sodium (6 g) dans 100 ml d'éthanol est concentrée de 20 % par distillation, puis 112.5 mmol du β -cétoester (tertiobutyle acétoacétate ou isobutyle acétoacétate) sont ajoutés et la solution obtenue est chauffée à 80°C pendant 1h pour donner une solution limpide jaune à orange. Une solution de
35 37.1 mmol de chlorure de fer anhydre (6 g) dans 20 ml d'éthanol est ajoutée à 80°C pendant 30 min, puis le mélange est chauffé à 80°C pendant 3h, refroidie, filtrée si

nécessaire, concentrée à sec, le résidu est repris par 100 ml de diisopropyléther, et le mélange hétérogène est filtré sur célite. Après évaporation à sec sont obtenus les produits **(4)** et **(5)**.

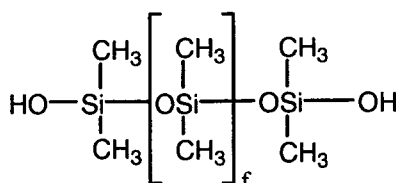
5 II) Mise en évidence de la réactivité des catalyseurs selon l'invention

Les polymères polyorganosiloxanes utilisés sont les suivants :



S1

avec $0 \leq a \leq 20$ et $30 \leq b \leq 55$



S4

Une base silicone est préparée à partir d'une gomme polydiméthylsiloxane à extrémité $\equiv\text{SiOH}$ en solution à 30% dans du toluène et qui est rediluée par ajout de toluène avant mélange des autres constituants (50 g dans 200g de toluène). Une huile poly(diméthyl)(hydrogène)(méthyl)siloxane à motif $\equiv\text{SiH}$ ramifiée de formule **S1** est ensuite ajoutée à la base silicone (0.8 g correspondant à 12.6 mmol de SiH, soit un volume théorique de dégagement d'hydrogène de 280 ml dans les conditions normales). Ensuite une huile polydiméthylsiloxane contenant des motifs silyloxyéthyltriméthylamino en tant que cocatalyseur et d'agent d'adhérence est ajoutée (2g). Puis finalement le catalyseur, le diacétate de tétrabutoxydistannoxane est ajouté (2g dans le cas du catalyseur à base d'étain). Le mélange sous agitation est relié à un gazomètre afin de mesurer le volume d'hydrogène dégagé au cours de la réaction de déshydrogénécondensation. Nous avons comparé l'activité du catalyseur comparatif à celle du catalyseur **(3)**: $[\text{Fe}(\text{iPr-AA})_3]$ avec iPr-AA = l'anion isopropyle acétoacétate ou l'anion énolate de l'isopropyle acétoacétate pour 1 équivalent molaire.

Le Tableau I ci-après indique le temps nécessaire au dégagement de 100 ml d'hydrogène pour chaque catalyseur et teneur :

Tableau II

catalyseur	Teneur (équivalent)	Durée (h) pour 100 ml
diacétate de tétrabutoxydistannoxane (comparatif)	1 éq	4h + 1h d'incubation sans dégagement d'hydrogène= 5h
Catalyseur 3 [Fe (<i>iPr-AA</i>) ₃] (invention)	1 éq	3 h

Le catalyseur selon l'invention est plus réactif que le comparatif à l'étain, ainsi les catalyseurs selon l'invention peuvent avantageusement remplacer les catalyseurs à base d'étain, et les catalyseurs à base de platine très onéreux dans la réaction de déshydrogènocondensation.

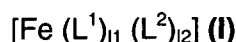
REVENDEICATIONS

1 - Composition siloxanique **X** polymérisable et/ou réticulable par déshydrogéné-
5 condensation comprenant :

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **B** ayant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiH}$;

- au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **C** présentant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiOH}$;

10 - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur de déshydrogéné-
condensation **A** qui est un complexe ou sel métallique de formule **(I)**:



dans laquelle:

- $l_1 \geq 1$, $l_2 \geq 0$ et $l_1 + l_2 = 3$;

15 - le symbole L^1 représente un ligand β -dicarboxylé choisi parmi le groupe constitué par un anion β -dicarboxylato ou l'anion énoate d'un composé β -dicarboxylé, et un anion acétylacétato dérivé d'un β -cétoester avec la condition supplémentaire que lorsque $l_1 \geq 2$, les symboles L^1 sont identiques ou différents; avec la condition supplémentaire que lorsque $l_1 = 3$ alors le symbole L^1 n'est pas
20 l'acétylacétonate (acac), et

- le symbole L^2 représente un ligand anionique différent de L^1 et lorsque $l_2 = 2$, les symboles L^2 sont identiques ou différents.

-éventuellement au moins une résine polyorganosiloxanique **D** ; et

- éventuellement au moins une charge **E**.

25

2 - Composition selon la revendication 1 dans laquelle le catalyseur de déshydrogéné-condensation **A** est choisi le groupe constitué par les molécules **(1)** à **(7)** suivantes:

30 **(1)**: $[\text{Fe} (t\text{-Bu-acac})_3]$ avec $(t\text{-Bu-acac})$ = l'anion 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionato ou l'anion énoate de la 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione,

(2): $[\text{Fe} (\text{EAA})_3]$ avec EAA = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énoate de l'éthyle acétoacétate,

(3): $[\text{Fe} (i\text{Pr-AA})_3]$ avec $i\text{Pr-AA}$ = l'anion isopropyle acétoacétato ou l'anion énoate
35 de l'isopropyle acétoacétate,

(4): $[\text{Fe} (i\text{Bu-AA})_3]$ avec $i\text{Bu-AA}$ = l'anion isobutyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'isobutyle acétoacétate,

(5): $[\text{Fe} (t\text{Bu-AA})_3]$ avec $t\text{Bu-AA}$ = l'anion tertibutyle acétoacétato ou l'anion énolate du tertibutyle acétoacétate,

5 (6): $[\text{Fe} (\text{EAA})_2 (2\text{-éthylhexanoato})]$ avec EAA = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate, et

(7): $[\text{Fe} (\text{EAA}) (2\text{-éthylhexanoato})_2]$ avec EAA = l'anion éthyle acétoacétato ou l'anion énolate de l'éthyle acétoacétate.

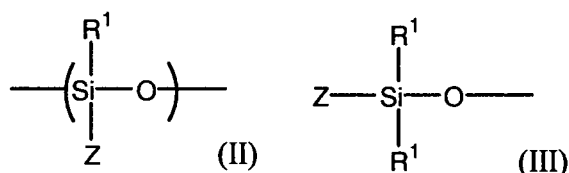
10

3 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de catalyseur **A** variant entre $1 \cdot 10^{-6}$ et 5 parties en poids de la matière sèche en monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane à faire réagir.

15

4 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes **B** à motifs réactifs SiH possèdent au moins un motif de formule (II) et sont terminés par des motifs de formule (III) ou cycliques constitués de motifs de formule (II) représentées ci-dessous :

20



dans lesquelles :

- les symboles R^1 , identiques ou différents et représentent :

25

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

30

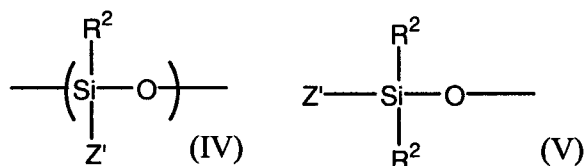
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou

- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone,

substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- les symboles Z sont semblables ou différents et représentent :
 - un radical hydrogène, ou
 - 5 • un groupement R¹ avec la condition que par molécule, au moins deux symboles Z représentant un atome d'hydrogène.

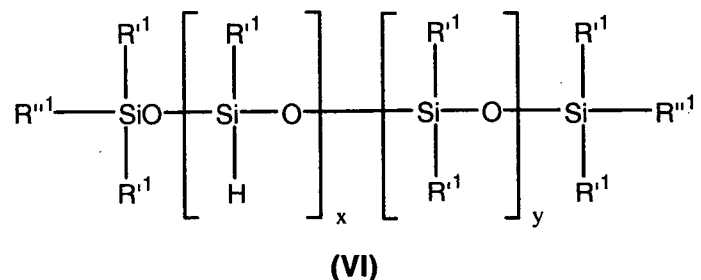
- 5 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères organosiloxanes **C** -à motifs réactifs ≡SiOH possèdent au moins un motif de formule **(IV)** et sont terminés par des motifs de formule **(V)** ou cycliques constitués de motifs de formule **(IV)** représentées ci-dessous :



dans lesquelles :

- 15 - les symboles R², identiques ou différents et représentent :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - 20 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alcoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone, et
 - 25 - les symboles Z' sont semblables ou différents et représentent :
 - un groupement hydroxyle, ou
 - 30 ▪ un groupement R² avec la condition que par molécule, au moins deux symboles Z représentant un groupement hydroxyle -OH.

6 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes **B** à motif réactif $\equiv\text{SiH}$ répondent à la formule générale (VI) :



dans laquelle :

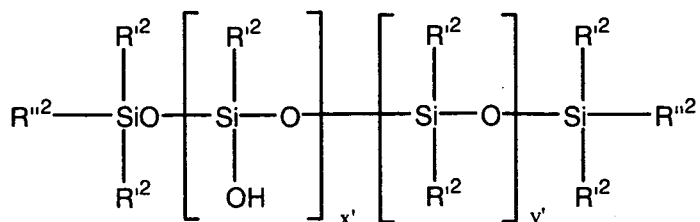
- x et y représentent chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 200

- $\text{R}^{\text{I}1}$ et $\text{R}^{\text{I}1}$ représentent indépendamment l'un de l'autre :

- un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
- un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
- un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou
- une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle, et

- $\text{R}^{\text{I}1}$ pouvant également correspondre à l'hydrogène, avec la condition selon laquelle que les radicaux $\text{R}^{\text{I}1}$ correspondent à l'hydrogène quand $x = 0$.

7 - Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les monomères, oligomères, polymères organosiloxanes **C** à motif réactif $\equiv\text{SiOH}$ répondent à la formule générale (VII) :



(VII)

dans laquelle :

- x' et y' représente chacun un nombre entier ou fractionnaire variant entre 0 et 1200,
- 5 - R^{12} et R^{12} représentent indépendamment l'un de l'autre :
 - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
 - 10 • un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
 - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone éventuellement substitué, ou
 - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes
 - 15 de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle, et
- R^{12} pouvant également correspondre à OH, avec la condition selon laquelle les radicaux R^{12} correspondent à OH quand $x' = 0$.

20

- 8** - Utilisation d'au moins un catalyseur **A** tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 2 pour la déshydrogénécondensation entre, d'une part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère organosiloxane **B** ayant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiH}$ et, d'autre part, au moins un monomère, oligomère et/ou polymère
- 25 organosiloxane **C** présentant, par molécule, au moins un motif réactif $\equiv\text{SiOH}$.

- 9** - Procédé pour polymériser et/ou réticuler une composition siloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'on effectue une réaction de déshydrogénécondensation entre lesdits composés **B** et **C** et en
- 30 ce que ladite déshydrogénécondensation est initiée par le catalyseur **A** tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 2.

- 10** - Procédé de réalisation d'au moins un revêtement anti-adhérent sur un support, de
- 35 préférence souple, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à appliquer sur ce support une composition siloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des

revendications 1 à 7, puis à laisser réticuler la composition siloxanique **X** éventuellement après activation thermique jusqu'à une température de 110°C.

- 5 **11** - Procédé de réalisation d'au moins un article en mousse silicone réticulée, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à faire réticuler une composition siloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, en faisant en sorte qu'au moins une partie de l'hydrogène gazeux formé ne soit pas évacué du milieu réactionnel.
- 10 **12.** Revêtement obtenu par réticulation et/ou polymérisation de la composition siloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- 15 **13.** Article constitué d'un matériau solide dont une surface au moins est revêtue de la composition siloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 réticulée et/ou polymérisée thermiquement.
- 15 **14.** Mousse en silicone réticulée obtenue par réticulation d'une composition siloxanique **X** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/000441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/08 C08G77/12 C08G77/16 C08L83/06 C09D183/04
C08L83/04 C09J7/02 C08J7/04 C08J9/00 C08J9/02
B01J31/22 B01J31/28

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)

C08G C08L C09D C09J C08J B01J

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 923 705 A (SMITH SCHUYLER B) 2 December 1975 (1975-12-02) claim 1	1-14
A	US 2007/027286 A1 (BLANC-MAGNARD DELPHINE [FR] ET AL) 1 February 2007 (2007-02-01) claim 1	1-14
A	US 2003/228473 A1 (BENAYOUN JEAN-PAUL [FR] ET AL) 11 December 2003 (2003-12-11) claim 1	1-14
A	JP 2006 283012 A (ADEKA CORP; KANSAI ELECTRIC POWER CO) 19 October 2006 (2006-10-19) claim 1 page 19, paragraph 95	1-14



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
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 2010

Date of mailing of the international search report

20/10/2010

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

Barrère, Matthieu

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/000441

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3923705	A	02-12-1975	AU 8449475 A BE 834988 A1 CA 1046198 A1 DE 2548510 A1 GB 1522637 A HK 15679 A JP 1162696 C JP 51069565 A JP 52042826 B	04-11-1976 16-02-1976 09-01-1979 06-05-1976 23-08-1978 30-03-1979 10-08-1983 16-06-1976 26-10-1977
US 2007027286	A1	01-02-2007	AT 416220 T CN 1829761 A EP 1639030 A2 FR 2856690 A1 WO 2005003212 A2 JP 2007527932 T KR 20060026908 A	15-12-2008 06-09-2006 29-03-2006 31-12-2004 13-01-2005 04-10-2007 24-03-2006
US 2003228473	A1	11-12-2003	NONE	
JP 2006283012	A	19-10-2006	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000441

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C08G77/08	C08G77/12	C08G77/16	C08L83/06	C09D183/04
C08L83/04	C09J7/02	C08J7/04	C08J9/00	C08J9/02
B01J31/22	B01J31/28			

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)

C08G C08L C09D C09J C08J B01J

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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 3 923 705 A (SMITH SCHUYLER B) 2 décembre 1975 (1975-12-02) revendication 1	1-14
A	US 2007/027286 A1 (BLANC-MAGNARD DELPHINE [FR] ET AL) 1 février 2007 (2007-02-01) revendication 1	1-14
A	US 2003/228473 A1 (BENAYOUN JEAN-PAUL [FR] ET AL) 11 décembre 2003 (2003-12-11) revendication 1	1-14
A	JP 2006 283012 A (ADEKA CORP; KANSAI ELECTRIC POWER CO) 19 octobre 2006 (2006-10-19) revendication 1 page 19, alinéa 95	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

8 octobre 2010

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/10/2010

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

Barrère, Matthieu

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/000441

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3923705	A	02-12-1975	AU 8449475 A	04-11-1976
			BE 834988 A1	16-02-1976
			CA 1046198 A1	09-01-1979
			DE 2548510 A1	06-05-1976
			GB 1522637 A	23-08-1978
			HK 15679 A	30-03-1979
			JP 1162696 C	10-08-1983
			JP 51069565 A	16-06-1976
			JP 52042826 B	26-10-1977
US 2007027286	A1	01-02-2007	AT 416220 T	15-12-2008
			CN 1829761 A	06-09-2006
			EP 1639030 A2	29-03-2006
			FR 2856690 A1	31-12-2004
			WO 2005003212 A2	13-01-2005
			JP 2007527932 T	04-10-2007
			KR 20060026908 A	24-03-2006
US 2003228473	A1	11-12-2003	AUCUN	
JP 2006283012	A	19-10-2006	AUCUN	