

(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
12 janvier 2017 (12.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/005993 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C09D 183/06 (2006.01) *C08G 77/20* (2006.01)
C09D 183/10 (2006.01) *C08G 77/38* (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/000114

(22) Date de dépôt international :
5 juillet 2016 (05.07.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
15 01425 6 juillet 2015 (06.07.2015) FR

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

(72) Inventeur : **MALIVERNEY, Christian**; La Bigaudière,
69690 Saint Julien sur Bibost (FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem**; Bluestar Silicones
France SAS, Service Brevets, 55 avenue des Frères Perret,
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), eurasien (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 : METHOD FOR PRODUCING ORGANOPOLYSILOXANES WITH (METH)ACRYLATE FUNCTIONS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'ORGANOPOLYSILOXANES AVEC DES FONCTIONS (METH)ACRYLATES

(57) Abstract : The invention relates to a method for producing polyorganosiloxanes functionalised by (meth)acrylate groups, preferably acrylates.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de préparation de polyorganosiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates, de préférence acrylates.



WO 2017/005993 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'ORGANOPOLYSILOXANES AVEC DES FONCTIONS (METH)ACRYLATES.

5 La présente invention concerne un procédé de préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates, de préférence acrylates. Pour l'ensemble du document il faut comprendre que les groupes (méth)acrylates comprennent les groupes acrylates, les groupes méthacrylates ou un mélange des deux.

10 Ces fonctionnalités (méth)acrylates sont présentes dans des radicaux hydrocarbonés liés à la chaîne polysiloxane par une liaison Si-C qui peut être présente dans la chaîne ou en bout de chaîne. Ces fonctions ester d'acide (méth)acrylique sont aptes à réagir par voie radicalaire sous activation actinique et/ou thermique selon un mécanisme de polymérisation par polyaddition.

15 Ces organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate sont largement utilisés dans des compositions silicones réticulables par voie radicalaire pour produire un élastomère, qui peuvent être éventuellement enduites en couche mince sur un support souple qui est en textile, en papier, en polychlorure de vinyle (PVC), en polyester, en polypropylène, en
20 polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate (PET), en polyuréthane ou en fibres de verre non tissés.

L'enduction de formulations silicones sur des supports souples vise de nombreuses applications. Par exemple, lorsque le support souple est un textile, des
25 propriétés d'hydrofugation sont visées ou lorsque le support est un papier ou un polymère de type PVC ou PET des propriétés d'anti-adhérence sont le plus souvent recherchées.

Les revêtements anti-adhérents sont utiles pour de nombreuses applications où il est nécessaire de rendre non- adhérent à d'autres matériaux une surface ou un matériau
30 qui normalement adhérerait à eux. Par exemple, les compositions silicones sont utilisées comme revêtements pour papiers anti-adhérents et peuvent ainsi être associées à des éléments adhérents pouvant être facilement libérés sans perdre leurs propriétés adhérentes, ces éléments pouvant être des adhésifs sensibles à la pression pour étiquettes, stratifiés décoratifs, ruban de transfert, etc. Les revêtements anti-adhérents à
35 base de silicone appliqués sur papier, polyéthylène, polypropylène, polyester et autres

supports de ce type, sont également utiles comme surfaces anti-adhérentes pour des produits à usage alimentaire et notamment dans le secteur de l'emballage industriel.

Il existe par conséquent depuis longtemps un fort intérêt pour ces organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate et leur préparation peut s'envisager de différentes manières décrites dans l'art antérieur.

Il est connu que ces organopolysiloxanes à fonction méth(acrylate) sont obtenus industriellement par réaction entre un organopolysiloxane fonctionnalisé par des groupes époxy et de l'acide (méth)acrylique en présence d'un catalyseur à base de chrome. L'acide (méth)acrylique réagit avec le groupe époxy pour former un monoester de l'acide (méth)acrylique comportant un groupe hydroxyle en position vicinale. Cette réaction est par exemple décrite dans l'article « Makromol. Chem., RAPID COMMUN. 7, 703-707 (1986) » où un organopolysiloxane avec des fonctions époxy en bout de chaîne réagit avec l'acide méthacrylique en présence du di-isopropyle salicylate de chrome pour former un organopolysiloxane α,ω -bis(méthacrylate). Le brevet EP 1276825-B1 nous enseigne également la préparation d'organopolysiloxanes à fonction acrylate par réaction entre un organopolysiloxane ayant des fonctionnalités époxy et l'acide acrylique en présence d'acétate de chrome(III). Ces deux catalyseurs à base de chrome et les sels de chrome (III) en général présentent l'inconvénient de pouvoir contenir du chrome (VI) qui est considéré comme potentiellement cancérigène. Il est donc nécessaire de trouver des catalyseurs tout aussi efficaces que les sels de Cr(III) mais ne présentant pas de problèmes de toxicité. Ces traces de Cr (VI) peuvent se retrouver sur toutes les applications où sont mis en œuvre les organopolysiloxanes à fonction acrylate. Ce problème est d'autant plus critique pour toutes les applications où les revêtements anti-adhérents sont en contact avec des produits alimentaires.

D'autres types de catalyseurs sont connus pour catalyser cette réaction entre un organopolysiloxane fonctionnalisé par des groupes époxy et l'acide (méth)acrylique. Ainsi les brevets US 4908274, US4293678, US 4558082 et la demande de brevet EP 0269114 nous enseignent l'utilisation de catalyseurs organiques comme les amines (tributylamine, triméthylamine, benzyldiméthylamine), la tétraméthylguanidine, des dérivés de l'acide sulfonique, l'acide trifluoroacétique ou la morpholine et ses dérivés. Par exemple, une diamine cyclique comme le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane est largement exemplifiée comme catalyseur pour cette réaction. Mais, à la lecture des exemples il apparaît que

malgré des durées de réaction très élevées (de l'ordre de 30 heures), les rendements réactionnels ne sont pas quantitatifs.

Dans ce contexte, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de
5 mettre au point un procédé de préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates qui n'emploie pas de catalyseurs toxiques ou susceptibles de se transformer aisément en produit toxique et en particulier ne contenant pas de catalyseurs à base de chrome.

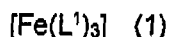
Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de
10 préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates avec un rendement et une cinétique compatibles avec une production industrielle. Un autre objectif essentiel de cette invention est de fournir un procédé de préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupements (méth)acrylates où la longueur de chaîne des organopolysiloxanes n'est pas modifiée, c'est-à-dire où il n'y a
15 pas de réactions de coupure et redistribution de liaisons siloxane (raccourcissement de chaînes) ni de réaction de pontage (allongement des chaînes) par exemple par la réaction secondaire entre un époxyde et la fonction hydroxyle de l'hydroxylacrylate ou par la polymérisation des époxydes.

Un autre objectif de cette invention est de fournir un procédé pour réaliser un
20 revêtement silicone sur un substrat. On souhaite obtenir des substrats revêtus qui ne présentent pas de problèmes de toxicité.

Tous ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé pour la préparation d'un organopolysiloxane A comportant au
25 moins un groupe (méth)acrylate, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) on fait réagir à une température comprise entre 50 et 140°C, de préférence entre 70 et 130°C :

- au moins un organopolysiloxane B comprenant au moins un groupe époxy,
- 30 • avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux,
- en présence d'un catalyseur C qui est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



35 dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par : un anion β -

4

dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé, un anion carboxylate et un anion alcoolate, et

• d'au moins un solvant, et

b) on isole le produit obtenu qui est ledit organopolysiloxane A ou un mélange contenant majoritairement ledit organopolysiloxane A.

5

Par mélange contenant majoritairement ledit organopolysiloxane A on entend un mélange comprenant au moins 85% en poids d'organopolysiloxane A, de préférence au moins 90% en poids d'organopolysiloxane A et encore plus préférentiellement au moins 95% en poids d'organopolysiloxane A.

10

Le procédé de préparation d'un organopolysiloxane A comportant au moins un groupe (méth)acrylate selon l'invention présente l'avantage de ne pas modifier la longueur de chaîne de l'organopolysiloxane B de départ tout en ayant un rendement et une cinétique compatible avec une production industrielle. De plus, ce procédé présente l'avantage de ne pas utiliser de catalyseurs toxiques ou susceptibles de se transformer en produit toxique et en particulier ce procédé n'emploie pas de catalyseurs à base de chrome.

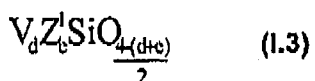
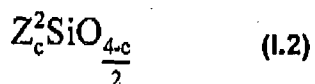
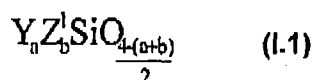
15

20

L'homme du métier saura ajuster la durée de réaction de l'étape a) du procédé selon l'invention en fonction de la température et de la concentration en catalyseur C mise en œuvre pour obtenir le taux de conversion souhaité. Selon un mode préférentiel de l'invention, la durée de l'étape a) est comprise entre une et dix heures lorsque la température de l'étape a) est comprise entre 70 et 130°C.

25

L'organopolysiloxane A obtenu par le procédé de l'invention comprend des motifs siloxyles (I.2), (I.3), et éventuellement (I.1) de formules suivantes:



30

dans lesquelles :

- a= 1 ou 2, b= 0, 1 ou 2 et a+b= 1, 2 ou 3,

5

- c = 1, 2 ou 3,

- d = 1 ou 2, e = 0, 1 ou 2 et d+e = 1, 2 ou 3

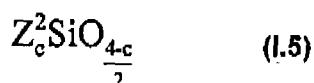
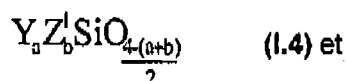
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit groupe hydrocarboné Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone inclus, et, plus préférentiellement encore Y est choisi parmi le groupe constitué par un alkylglycidyléther, un époxyalkyle linéaire, ramifié ou cyclique, un époxyalcényle linéaire, ramifié ou cyclique et un glycidyl-ester d'acide carboxylique;

- les symboles Z¹ et Z², identiques ou différents, représentent, un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xylile, tolyle et phényle,

- les symboles V, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe (méth)acrylate, ledit groupe hydrocarboné V ayant de préférence de 5 à 23 atomes de carbone inclus, et,

- ledit organopolysiloxane A comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.3).

25 L'organopolysiloxane B comprend des motifs siloxyles (I.4) et (I.5) de formules suivantes:



dans lesquelles :

30 - a = 1 ou 2, b = 0, 1 ou 2 et a+b = 1, 2 ou 3,

- c = 1, 2 ou 3,

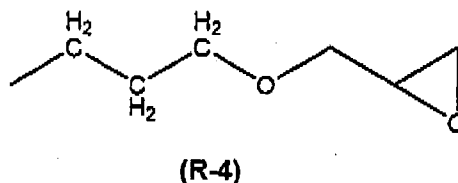
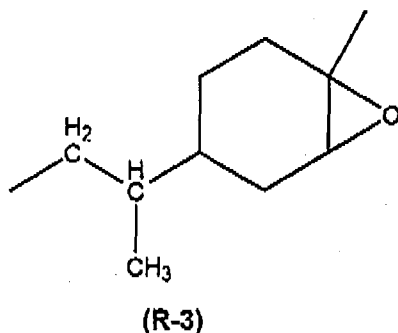
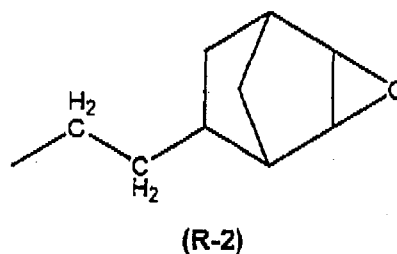
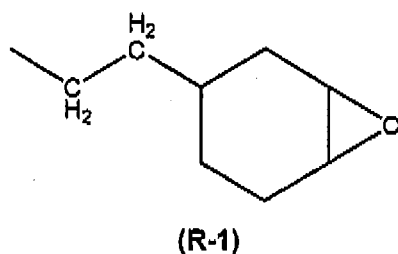
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit

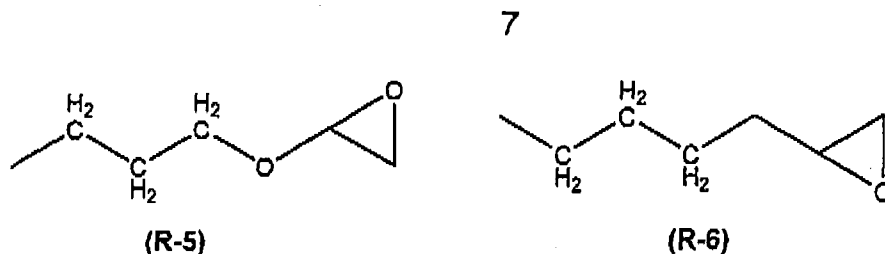
groupe hydrocarboné Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone inclus, et, plus préférentiellement encore Y est choisi parmi le groupe constitué par un alkylglycidyléther, un époxyalkyle linéaire, ramifié ou cyclique, un époxyalcényle linéaire, ramifié ou cyclique et un glycidyl-ester d'acide carboxylique;

- les symboles Z^1 et Z^2 , identiques ou différents, représentent, un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xyle, tolyle et phényle, et

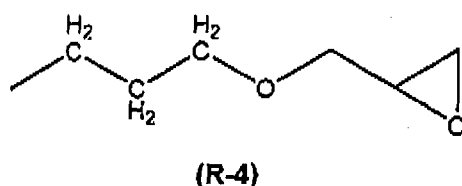
- ledit organopolysiloxane B comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.4).

De préférence, pour le motif siloxyle (I.4) le symbole Y est choisi parmi le groupe constitué par les groupes hydrocarbonés (R-1) à (R-6) de formules suivantes :





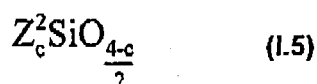
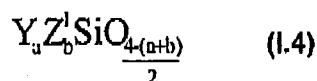
- 5 Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, dans le motif siloxyle (I.4) le symbole Y est le groupe hydrocarboné (R-4) de formule suivante :



10

Ces organopolysiloxanes B peuvent présenter une structure linéaire, ramifiée, ou cyclique et leur degré de polymérisation est compris entre 2 et 5000, de préférence entre 2 et 1000 et encore plus préférentiellement entre 2 et 500.

- 15 De préférence l'organopolysiloxane B a une structure linéaire et comprend des motifs siloxyles (I.4) et (I.5) de formules suivantes:



dans lesquelles :

- 20 - a = 1 ou 2, b = 0, 1 ou 2 et a+b = 2 ou 3,
 - c = 2 ou 3,
 - les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit
- 25 groupe hydrocarboné Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone inclus, et, plus préférentiellement encore Y est choisi parmi le groupe constitué par un alkylglycidyléther, un époxyalkyle linéaire, ramifié ou cyclique, un époxyalcényle linéaire, ramifié ou cyclique et un glycidyl-ester d'acide carboxylique;

- les symboles Z^1 et Z^2 , identiques ou différents, représentent, un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xyle, tolyle et phényle, et

- ledit organopolysiloxane B comprenant, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.4).

Lorsqu'il s'agit d'un polymère linéaire, l'organopolysiloxane B est essentiellement constitué de motifs siloxyles « D » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles $Y_2SiO_{2/2}$, $YZ^1SiO_{2/2}$ et $Z^2_2SiO_{2/2}$, et de motifs siloxyles « M » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles $Y_3SiO_{1/2}$, $YZ^1_2SiO_{1/2}$, $Y_2Z^1SiO_{1/2}$ et $Z^2_3SiO_{1/2}$. Les symboles Y, Z^1 et Z^2 sont tels que décrits ci-dessus.

Selon un mode préféré de l'invention, l'organopolysiloxane B est essentiellement constitué de motifs siloxyles « D » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles $YZ^1SiO_{2/2}$ et $Z^2_2SiO_{2/2}$, et de motifs siloxyles « M » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles $YZ^1_2SiO_{1/2}$ et $Z^2_3SiO_{1/2}$. Les symboles Y, Z^1 et Z^2 sont tels que décrits ci-dessus.

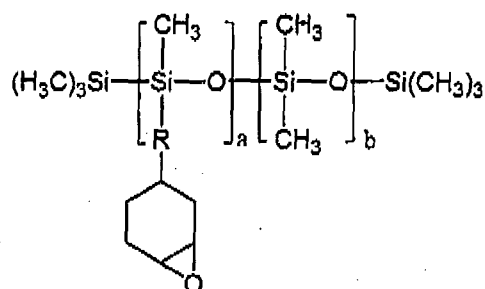
L'organopolysiloxane B présente une viscosité dynamique mesurée à 25°C avec un rhéomètre à contrainte imposée de type Brookfield comprise entre 1 et 100000 mPa.s, de préférence entre 10 et 50000 mPa.s. et encore plus préférentiellement entre 10 et 10 000 mPa.s.

Selon un mode préférentiel de l'invention, l'organopolysiloxane B contient par molécule de 1 à 100 motifs siloxyle (I.4) porteurs d'au moins un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy. Selon un mode plus préférentiel l'organopolysiloxane B contient par molécule de 2 à 50 motifs siloxyle (I.4).

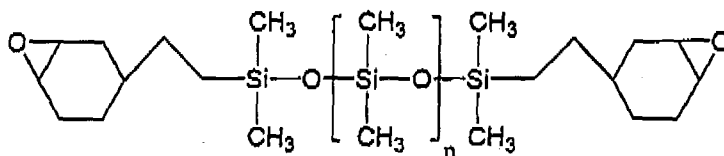
Selon un autre mode de réalisation l'organopolysiloxane B contient de 1 à 60% poids de groupes hydrocarbonés Y comprenant un groupe époxy, de préférence de 1 à 30% poids et encore plus préférentiellement de 1 à 15% poids.

Selon un mode préférentiel de mise en œuvre du procédé selon l'invention, l'organopolysiloxane B est choisi parmi les composés de formules (B-1) à (B-4) suivantes :

5

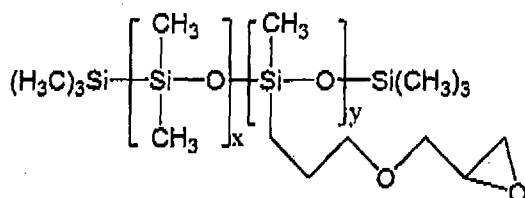


(B-1) dans laquelle R est un groupe alkyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone, a est compris entre 2 et 50 et b est compris entre 20 et 400.



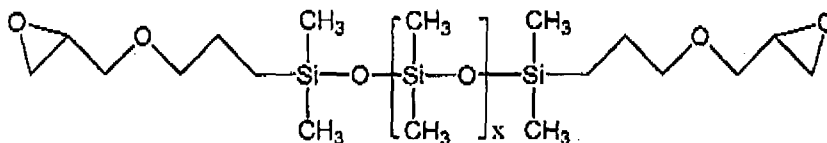
10

(B-2) dans laquelle n est compris entre 0 et 250.



(B-3) dans laquelle x est compris entre 10 et 300 et y est compris entre 2 et 30.

15



(B-4) dans laquelle x est compris entre 0 et 250.

20

Selon les applications envisagées pour l'organopolysiloxane A, un taux de conversion des fonctions époxy de l'organopolysiloxane B total ou partiel peut être

recherché. Il peut ainsi être obtenu un organopolysiloxane A comprenant des fonctions époxy et des fonctions (méth)acrylate qui peut être utilisé par exemple comme modulateur d'adhésion ou comme promoteur d'adhésion ou un organopolysiloxane A comprenant uniquement ou essentiellement des fonctions (méth)acrylate utilisé par exemple comme constituant essentiel des compositions silicones réticulables par voie radicalaire pour produire un élastomère. Le ratio molaire R entre l'acide (méth)acrylique et les fonctions époxy de l'organopolysiloxane B mis en œuvre dans le procédé sera adapté en conséquence.

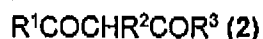
Selon un mode de réalisation de l'invention, ce ratio R est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 5 et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 2.

Le catalyseur C est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par : un anion β -dicarboxylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarboxylé, un anion carboxylate et un anion alcoolate.

De préférence l'anion β -dicarboxylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarboxylé est un anion dérivé d'un composé de formule (2):



dans laquelle :

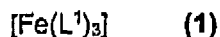
- R^1 et R^3 , identiques ou différents, représentent un radical hydrocarboné en C_1 - C_{30} linéaire, cyclique ou ramifié, un aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, ou un radical $-OR^4$ avec R^4 qui représente un radical hydrocarboné en C_1 - C_{30} linéaire, cyclique ou ramifié,
- R^2 est un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, de préférence alkyle, comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ; avec
- R^1 et R^2 peuvent être reliés pour former un cycle en C_5 - C_6 , et
- R^2 et R^4 peuvent être reliés pour former un cycle en C_5 - C_6 .

Avantageusement, l'anion β -dicarboxylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarboxylé est un anion dérivé d'une β -dicétone choisie dans le groupe constitué par : 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 (TMHD); 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.

Selon une autre disposition préférée de réalisation de l'invention, l'anion β -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé est un anion β -cétoestérato
 10 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
 15 demande de brevet FR-A-1435882.

Selon un mode préférentiel de mise en œuvre du procédé de l'invention, le catalyseur C est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



20 dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par un anion carboxylate et un anion alcoolate et encore plus préférentiellement le catalyseur C est un carboxylate de fer(III) ou un alcoolate de fer(III).

25 Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur C est un carboxylate de fer (III) de formule (1) dans laquelle les symboles L^1 sont des ligands, identiques ou différents, choisis dans le groupe des anions carboxylates, ayant de 1 à 40 atomes de carbone.

Les ligands carboxylates L^1 utiles selon l'invention sont par exemple :

- 30 • les anions dérivés des acides carboxyliques aliphatiques tels que les anions: méthanoate ou formiate $[\text{H-COO}]^-$, éthanoate ou acétate $[\text{CH}_3\text{-COO}]^-$, propanoate ou propionate $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO}]^-$, butanoate ou butyrate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COO}]^-$, pentanoate ou valerate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COO}]^-$, hexanoate ou caproate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-COO}]^-$, heptanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-COO}]^-$, octanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-COO}]^-$, 2-éthylhexanoate
 35 $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-COO}]^-$, nonanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-COO}]^-$, décanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8\text{-COO}]^-$, undécanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-COO}]^-$, dodécanoate ou laurate $[\text{CH}_3\text{-}$

- (CH₂)₁₀-COO]⁻, tridécanoate [CH₃-(CH₂)₁₁-COO]⁻, tétradécanoate ou myristate [CH₃-(CH₂)₁₂-COO]⁻, pentadécanoate [CH₃-(CH₂)₁₃-COO]⁻, hexadécanoate ou palmitate [CH₃-(CH₂)₁₄-COO]⁻, heptadécanoate [CH₃-(CH₂)₁₅-COO]⁻, octadécanoate ou stéarate [CH₃-(CH₂)₁₆-COO]⁻, nonadécanoate [CH₃-(CH₂)₁₇-COO]⁻, éicosanoate [CH₃-(CH₂)₁₈-COO]⁻, hénéicosanoate [CH₃-(CH₂)₁₉-COO]⁻, docosanoate ou béhénate [CH₃-(CH₂)₂₀-COO]⁻, tricosanoate [CH₃-(CH₂)₂₁-COO]⁻, tétracosanoate ou lignocérate [CH₃-(CH₂)₂₂-COO]⁻, pentacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₃-COO]⁻, hexacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₄-COO]⁻, acide heptacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₅-COO]⁻, octacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₆-COO]⁻, nonacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₇-COO]⁻, triacontanoate [CH₃-(CH₂)₂₈-COO]⁻, hentriacontanoate [CH₃-(CH₂)₂₉-COO]⁻, dotriacontanoate [CH₃-(CH₂)₃₀-COO]⁻, palmitoléate [CH₃-(CH₂)₅-CH=CH-(CH₂)₇-COO]⁻, oléate [CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇-COO]⁻, linoléate [CH₃-(CH₂)₄-(CH=CHCH₂)₂-(CH₂)₆-COO]⁻, linoléinate [CH₃-CH₂-(CH=CHCH₂)₃-(CH₂)₆-COO]⁻, arachidonate [CH₃-(CH₂)₄-(CH=CHCH₂)₄-(CH₂)₂-COO]⁻,
- 15 • les anions dérivés des acides carboxyliques aliphatiques substitués tels que par exemple le néopentanoate ou pivalate [(CH₃)₃C-COO]⁻, le néononanoate [(CH₃)₃C-(CH₂)₄-COO]⁻, ou encore les isomères de structure en C₁₀ suivants, pris seuls ou en mélange (néodécanoate): 7,7-diméthyl-octanoate [(CH₃)₂C(CH₂)₅-COO]⁻, 2,2-diméthyl-octanoate [CH₃-(CH₂)₅-C(CH₃)₂-COO]⁻, 2,2,3,5-tétraméthylhexanoate [(CH₃)₂CH-CH₂-CH(CH₃)-C(CH₃)₂-COO]⁻, 2,5-diméthyl-2-éthylhexanoate [(CH₃)₂CH-(CH₂)₂-C(CH₃)(C₂H₅)-COO]⁻, 2,2-diéthylhexanoate [CH₃-(CH₂)₃-C(C₂H₅)₂-COO]⁻, 2,4-diméthyl-2-isopropylpentanoate [(CH₃)₂CH-CH₂-C(CH₃)(i-propyl)-COO]⁻,
- 20 • les anions carboxylates correspondant de l'acide VersaticTM 10 (vendu par la société Momentive) de formule brute [C₁₀H₁₉O₂]⁻ et de formule linéaire [(R₁)(R₂)C(CH₃)-COO]⁻ avec les symboles R₁ et R₂ qui sont des alkyles,
- 25 • les anions dérivés des acides carboxyliques aromatiques tels que les anions de type benzoate, phénylacétate, phénylpropionate ou phénylbutyrate,
- les anions dérivés des acides carboxyliques comprenant une insaturation comme l'anion acrylate, l'anion méthacrylate, et
- 30 • les anions naphténate.

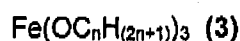
Les anions naphthénates en C₁₀ à C₂₀ sont les anions correspondant des acides naphthéniques. Les acides naphthéniques sont des sous-produits de l'extraction des sables bitumineux et se retrouvent principalement dans les résidus de sables bitumineux. Les mélanges commerciaux d'acides naphthéniques sont utilisés comme solvants, détergents et agents de récupération de caoutchouc. Il peut s'agir de mélange d'acides carboxyliques monocycliques et/ou bicycliques.

Selon un mode de réalisation du procédé, il est préférable que les ligands n'aient pas un poids moléculaire trop élevé. Par conséquent, selon un mode préférentiel les ligands carboxylates ont de 1 à 20 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 1 à 12 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le catalyseur C est un carboxylate de fer au degré d'oxydation (III) choisi parmi le groupe constitué par l'acrylate de fer, le méthacrylate de fer, le pentanoate de fer, le stéarate de fer, le néononanoate de fer, le néodécanoate de fer, le naphtéate de fer et le benzoate de fer et leurs mélanges. Plus préférentiellement, le catalyseur C est un carboxylate de fer au degré d'oxydation (III) choisi parmi le groupe constitué par l'acrylate de fer, le méthacrylate de fer, le néodécanoate de fer, le naphtéate de fer et leurs mélanges.

Il est important de noter que le carboxylate de fer(III) peut être généré in-situ, par exemple à partir d'un carboxylate de fer(II) qui dans le milieu réactionnel comprenant de l'acide (méth)acrylique va se transformer en carboxylate de fer(III).

Selon un autre mode de réalisation, le catalyseur C est un alcoolate de fer répondant à la formule (3) suivante :



dans laquelle n est compris entre 1 et 6 et de préférence n est compris entre 2 et 5.

De préférence les alcoolates de fer au degré d'oxydation (III) sont choisis parmi le groupe constitué par l'éthylate de fer, l'isopropylate de fer et le butylate de fer.

Selon un mode de réalisation, la concentration en catalyseur C exprimée en % molaire par rapport aux fonctions époxy de l'organopolysiloxane B est comprise entre 0,5 et 10%, de préférence entre 1 et 5% et encore plus préférentiellement entre 1 et 3%.

Selon un mode préféré de l'invention le solvant est un solvant S1 choisi parmi les solvants polaires protiques, de préférence parmi les alcools primaires comprenant de 2 à 6 atomes de carbone et plus préférentiellement parmi le groupe constitué par l'éthanol, l'isopropanol, le butanol et leurs mélanges.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, l'étape a) a lieu en présence d'un solvant S1 tel que décrit ci-dessus et d'un solvant S2 qui est

choisi parmi le groupe constitué par la méthylisobutylcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

La teneur totale en solvant mise en œuvre à l'étape a) du procédé tel que décrit ci-dessus est comprise entre 5 et 50% massique, de préférence entre 5 et 40% massique et encore plus préférentiellement entre 10 et 30% massique, par rapport au poids total de la composition mise en œuvre à ladite étape a) du procédé.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie le solvant **S1** permet de solubiliser le catalyseur **C** qui se présente majoritairement sous forme solide et le solvant **S2** améliore l'homogénéisation et le mélange du catalyseur **C** dissout dans le solvant **S1** avec l'organopolysiloxane **B**.

Selon un mode de réalisation de l'invention à l'étape b) le produit est isolé par dévolatilisation. Pour cela le milieu réactionnel issu de l'étape a) est chauffé à une température comprise entre 80 et 130°C sous pression réduite. Cette étape de dévolatilisation permet d'évaporer le(s) solvant(s) et l'acide (méth)acrylique en excès.

Selon un autre mode de réalisation, une étape de filtration peut en outre être réalisée avant ou après la dévolatilisation. De préférence, si une étape de filtration est ajoutée au procédé selon l'invention elle a lieu après la dévolatilisation.

Selon un mode préféré de mise en œuvre du procédé selon l'invention, lors de l'étape a) on peut ajouter en outre un inhibiteur de polymérisation de l'acide (méth)acrylique. Les inhibiteurs de polymérisation de l'acide (méth)acrylique sont largement connus et à titre d'exemple nous pouvons citer les alkylphénols comme le méthoxyphénol et l'hydroquinone ou les alkylidiphénylamines comme par exemple la phénothiazine.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention concerne un procédé pour la préparation d'un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) on fait réagir à une température comprise entre 50 et 140°C, de préférence entre 70 et 130°C :

- au moins un organopolysiloxane **B** comprenant au moins un groupe époxy,
- avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des

deux,

• en présence d'un catalyseur **C** qui est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



dans laquelle les symboles L_1 , identiques ou différents, représentent un ligand
5 choisi parmi le groupe constitué par: un anion β -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé, un anion carboxylate et un anion alcoolate,

- d'au moins un solvant, et
- d'au moins un inhibiteur de polymérisation et

b) on isole le produit obtenu qui est ledit organopolysiloxane **A** ou un mélange
10 contenant majoritairement ledit organopolysiloxane **A**.

Lors de la mise en œuvre du procédé, il est possible mais pas nécessaire de réaliser les étapes a) et b) sous atmosphère inerte. Selon un mode de réalisation préféré, lorsqu'on met en œuvre un composé phénolique comme inhibiteur d'acide
15 (méth)acrylique les étapes a) et b) du procédé seront mises en œuvre sous air et encore plus préférentiellement sous un balayage d'air sec.

Un autre objet de l'invention concerne une composition **X** précurseur dudit organopolysiloxane **A** obtenu par le procédé tel que décrit ci-dessus et stable au
20 stockage à une température de 20°C, comprenant :

- au moins un organopolysiloxane **B** comprenant au moins une fonction époxy,
- de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux,
- un catalyseur **C** qui est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par : un anion β -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé, un anion carboxylate et un anion alcoolate, et

- au moins un solvant.

30 L'organopolysiloxane **B** et le catalyseur **C** étant tels que définis plus haut.

La composition **X** comprend au moins un solvant qui peut être un solvant **S**₁ et/ou un solvant **S**₂ tel que définis plus haut.

La composition **X** peut comprendre en outre un inhibiteur de polymérisation tel que décrit ci-dessus.

35

Selon un autre mode de réalisation, la composition **X** est constituée de :

- au moins un organopolysiloxane **B** comprenant au moins une fonction époxy,
- de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux,
- un catalyseur **C** qui est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par : un anion β -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé, un anion carboxylate et un anion alcoolate,

- au moins un solvant S_1 et/ou un solvant S_2 , et
- éventuellement un inhibiteur de polymérisation.

L'organopolysiloxane **B**, le catalyseur **C** et les solvants S_1 et S_2 étant tels que définis plus haut.

Selon un autre mode de réalisation, la composition **X** est constituée de :

- 15
- au moins un organopolysiloxane **B** comprenant au moins une fonction époxy,
 - de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux,
 - un catalyseur **C** qui est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par : un anion β -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé, un anion carboxylate et un anion alcoolate,

- au moins un solvant S_1 et/ou un solvant S_2 , et
- au moins un inhibiteur de polymérisation.

25 L'organopolysiloxane **B**, le catalyseur **C** et les solvants S_1 et S_2 étant tels que définis plus haut.

30 Selon un mode de réalisation de l'invention, dans la composition **X**, le ratio molaire **R** entre l'acide (méth)acrylique et les fonctions époxy de l'organopolysiloxane **B** est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,5 et 5 et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 2.

Un dernier objet de l'invention concerne un procédé pour réaliser un revêtement sur un substrat comprenant les étapes suivantes :

a) on prépare un organopolysiloxane **A** selon le procédé tel que décrit ci-dessus,

b) on prépare une composition silicone **W** réticulable par voie radicalaire en ajoutant à l'organopolysiloxane **A** :

- 5 i. un photoamorceur, et
 ii. éventuellement un ou plusieurs additifs,

c) on applique ladite composition **W** sur un substrat, et

d) on fait réticuler ladite composition **W** par exposition à un rayonnement.

10

Selon un mode préféré de l'invention à l'étape d) le rayonnement est de la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 400 nanomètres.

La durée d'irradiation peut être courte et elle est généralement inférieure à 1 seconde et est de l'ordre de quelques centièmes de seconde pour les faibles épaisseurs de revêtement. La réticulation obtenue est excellente même en l'absence de tout chauffage.

15

Selon un autre mode réalisation l'étape d) de réticulation a lieu à une température comprise entre 40 et 100°C.

Bien entendu, on peut régler le temps de durcissement notamment, par le nombre de lampes U.V. utilisées, par la durée d'exposition aux U.V. et par la distance entre la composition et la lampe U.V.

20

La quantité de composition **W** déposée sur le substrat est variable et s'échelonne le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m² de surface traitée. Cette quantité dépend de la nature du support et des propriétés anti-adhérentes recherchées. Elle est le plus souvent comprise entre 0,5 et 1,5 g/m².

25

Ce procédé est particulièrement adapté pour préparer un revêtement silicone anti-adhérent sur un substrat qui est un support souple en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate, en polyuréthane ou en fibres de verre non tissés.

30

Ces revêtements sont particulièrement adaptés pour leur utilisation dans le domaine de l'anti-adhérence.

35 Pour polymériser des organopolysiloxanes fonctionnalisées par des groupements (méth)acrylate, l'homme du métier saura choisir un photoamorceur radicalaire approprié

absorbant les radiations lumineuses de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Comme exemple de photoamorceurs radicalaires on peut citer : les α -hydroxycétone, les benzoïnes éther et les cétones α -amino aromatiques . A titre d'exemples de photoamorceur radicalaire, on citera notamment les produits suivants:

5 isopropylthioxanthone ; benzophénone ; camphorquinone ; 9-xanthénone; anthraquinone ; 1-4 dihydroxyanthraquinone; 2-méthylanthraquinone; 2,2'-bis(3-hydroxy-1,4-naphtoquinone); 2,6-dihydroxyanthraquinone ; 1-hydroxycyclohexylphénylcétone ; 1,5-dihydroxyanthraquinone; 1,3-diphényl-1,3-propanedione; 5,7-dihydroxyflavone; dibenzoylperoxyde; acide 2-benzoylbenzoïque; 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone; 2-
 10 phénylacétophénone; oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine; anthrone; oxyde de bis(2,6 diméthylbenzoyl)-2,4,4-triméthylpentylphosphine ; 4,4'-diméthoxybenzoïne; phénanthrènequinone; 2-éthylanthraquinone; 2-méthylanthraquinone; 1,8-dihydroxyanthraquinone; dibenzoylperoxyde; 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone; benzoïne; 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone; benzaldéhyde; 4-(2-
 15 hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone; benzoylacétone, éthyl(2,4, 6-triméthylbenzoyl)phenylphosphinate et leur mélanges.

A titre d'exemples de produits commerciaux de photoamorceurs radicalaires, on peut citer les produits commercialisés par la société CIBA-GEIGY : Irgacure® 369, Irgacure® 651, Irgacure® 907, Darocure® 1173, etc.

20

La quantité de photoamorceur dans la composition **W** est généralement comprise entre 0,001 et 5 parties en poids, le plus souvent entre 0,005 et 3 parties en poids pour 100 parties en poids de la composition **W**.

25

Comme additif, on peut inclure au moins un additif de régulation de la force de décollement d'une interface silicone/adhésif dans la composition qui est choisi parmi :

- (i) les dérivés organiques (méth)acrylates, et
- (ii) les silicones à fonction(s) (méth)acrylate(s).

30

Convienent notamment comme dérivés organiques (méth)acrylates, les composés (méth)acrylates époxydés, (meth)acryloglycéropolyesters, (méth)acrylo-urétanes, (méth)acrylopolyéthers, (méth)acrylopolyesters, et (méth)acrylo-acryliques. Sont plus particulièrement préférés le triacrylate de triméthylolpropane, le diacrylate de tripropylène glycol et le tétraacrylate de pentaérythritol.

35

Selon une variante préférée de l'invention, l'additif utilisé est un silicone à fonction(s) (méth)acrylate(s). A titre représentatif de fonctions (méth)acrylates portées par

le silicone et convenant tout particulièrement à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés acrylates, méthacrylates, éthers de (méth)acrylates et esters de méth(acrylates) liés à la chaîne polysiloxane par une liaison Si-C. De tels dérivés acrylates sont notamment décrits dans les brevets EP 281 718, FR 2 632 960 et EP
5 940 458.

D'autres additifs tels que des thiols ou des amines aromatiques peuvent être ajoutés pour accélérer la réticulation de la composition **W**.

10 La présente invention est illustrée ci-après par des exemples non limitatifs.

Exemples :**1 Screening des catalyseurs avec des mélanges modèle**

5 Pour comparer l'efficacité des différentes espèces comme catalyseurs de réaction entre les fonctions époxy greffés sur un organopolysiloxane et l'acide (méth)acrylique, un mélange modèle a été utilisée pour pouvoir évaluer simultanément :

- le taux de conversion des fonctions époxy,
- le rendement en hydroxyacrylate qui est le produit recherché (isomères α et β) et en différents sous-produits
- 10 - les réactions de coupure de liaisons siloxane (raccourcissement de chaînes), et
- les réactions de pontage (allongement des chaînes) par réaction entre une fonction époxy et une fonction alcool de l'hydroxyacrylate ou par la polymérisation des époxy.

15 Différentes familles de composés ont été évaluées comme catalyseurs pour cette réaction.

D'une part, des catalyseurs organiques comme :

- la triéthylamine ou Et_3N ,
- la N-méthylmorpholine ou 4-méthylmorpholine,
- 20 - la tétraméthylguanidine ou TMG,
- la triphénylphosphine ou PPh_3 ,
- le chlorure de tétrabutylammonium ou Bu_4NCl ,
- le 1-éthylimidazole, et
- le bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium ou BMIBr.

25 D'autre part, différents sels métalliques comme :

- l'hydroxyde de Lithium ou LiOH ,
- l'hydroxyde de potassium ou KOH ,
- l'acrylate de magnésium ou $\text{Mg}(\text{Acrylate})_2$,
- l'acétate de cérium ou $\text{Ce}(\text{OAc})_3$,
- 30 - le titanate de butyle $\text{Ti}(\text{OBu})_4$,
- l'acrylate de zinc ou $\text{Zn}(\text{Acrylate})_2$, et
- l'acrylate d'aluminium ou $\text{Al}(\text{Acrylate})_3$.

Et notamment des composés du fer :

- l'acétylacétonate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$,

21

- $\text{Fe}(\text{octanoate})_{2,4}(\text{R}_{50})_{0,6}$ ou $\text{Fe}(\text{oct})_{2,4}(\text{R}_{50})_{0,6}$ avec R_{50} est l'anion benzoylstéaroylméthane,
- l'acrylate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{Acrylate})_3$,
- l'éthylate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$,
- 5 - le trifluorométhanesulfonate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{OTf})_3$,
- le pentanoate de fer (III) ou valérate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{valerate})_3$,
- le 2-éthylhexanoate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{2-EH})_3$,
- le stéarate de fer (III) ou octodécanoate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{stearate})_3$,
- le benzoate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{benzoate})_3$,
- 10 - le néopentanoate de fer (III) ou pivalate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{pivalate})_3$,
- le néononanoate de Fer (III) ou $\text{Fe}(\text{néononanoate})_3$,
- le néodécanoate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{ND})_3$,
- le naphténate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{naphténate})_3$,
- l'oxyde de fer (III) ou Fe_2O_3 ,
- 15 - le chlorure de fer (III) ou FeCl_3 , anhydre ou hydraté,
- l'hydroxyde de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
- du fer en poudre au degré d'oxydation zéro ou Fe^0 , et
- l'acétate de chrome $\text{Cr}(\text{OAc})_3$ comme comparatif.

20 Si on utilise directement un organopolysiloxane comprenant des groupes époxy comme réactif, il est très difficile d'accéder aux rendements car l'analyse du milieu réactionnel est très complexe. D'où l'utilisation d'un mélange modèle pour les essais de screening des catalyseurs dont le mode opératoire est le suivant.

- 25 Dans un réacteur de laboratoire il est introduit :
- 2,3 grammes de butylglycidyléther (BGE) à 95% de pureté soit 16,1 mmol,
 - 7,5 grammes d'octaméthyltrisiloxane,
 - 2,2 grammes d'acide acrylique à 99% pureté soit 31,6 mmol,
 - 10 mg de 4-méthoxyphénol, et
 - 30 - la quantité de catalyseur correspondante (voir tableau I).

Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation et à la température souhaitée et balayé avec un courant d'air sec. Des prélèvements du milieu réactionnel sont réalisés et dosés par chromatographie en phase gazeuse pour évaluer le taux de conversion du
 35 butylglycidylether, le rendement en « hydroxyacrylate » (isomères α et β) qui est le produit recherché, le rendement en « diester-ol » qui est un sous-produit obtenu par

l'addition de l'acide diacrylique, sous-produit de l'acide acrylique, et/ou de l'adduit de Michael de l'acide acrylique sur l'hydroxyacrylate et la dégradation de l'huile silicone (par pontage ou allongement de chaîne).

- Les résultats sont présentés dans le tableau 1. La quantité de catalyseur est exprimée en % molaire par rapport au butylglycidylether (BGE). Les taux de conversion et rendements (Rdt) sont indiqués en % molaire par rapport au BGE. La dégradation de l'huile silicone est suivie par le taux de transformation (TT) de l'huile exprimé en % molaire.

Tableau 1

Catalyseur	mol %	T (°C)	Durée réaction (h)	Taux conversion BGE (%)	Rdt hydroxy-acrylate α et β (%)	Rdt diester-ol (%)	Dégradation silicone TT (%)
Cr(OAc) ₃	3	80	8	99,2	94	4	NON
Et ₃ N	10	80	8	80	70		OUI (9%)
N-méthylmorpholine	2	80	8	54	48	3,4	OUI (2%)
TMG	2	80	8	61	53	3,9	OUI (4%)
PPh ₃	5	80	8	95	81	9	OUI (9%)
Bu ₄ NCI	2	80	8	64	52	4,2	OUI (5%)
1-éthylimidazole	2	80	8	62	56	4,3	OUI (4%)
BMIBr	2	80	8	65	57	4,4	OUI (4%)
LiOH	20	80	8	75	70	4,7	OUI (1%)
KOH	5	80	8	56	49	3,5	OUI (2%)
Mg(Acrylate) ₂	5	80	8	59	53	4	NON
Mg(Acrylate) ₂	5	110	8	88	76	8	OUI (1%)
Ce(OAc) ₃	5	80	8	47	44	3	NON
Ti(OnBu) ₄	3	80	5	98	86	5	OUI (0,3%)
Zn(Acrylate) ₂	5	80	8	7	7	0,6	NON
Al(Acrylate) ₃	3	80	8	8	6	0,5	OUI (1%)
Fe(acac) ₃	10	80	8	62	58	3,6	NON
Fe(oct) _{2,4} (R ₅₀) _{0,6}	1	80	8	15	12	0,3	NON
Fe(Acrylate) ₃	10	80	8	68,5	60,5	4,8	NON
Fe(Acrylate) ₃	5	110	8	90	80	6,2	NON
Fe(OTf) ₃	1	80	5	94*	22	6	-----

10 * Dégradation importante du BGE ; ----- non mesuré

Les bases fortes, que ce soit des bases organiques azotées, des bases au sens de Lewis ou les hydroxydes alcalins, présentent l'inconvénient de dégrader les huiles silicones via des réactions de coupure des chaînes siloxane, ce qui est rédhibitoire pour notre application.

- 5 Les sels métalliques ne présentent pas systématiquement cet inconvénient. Certains catalyseurs conduisent à de faibles taux de dégradation de silicone comme l'acrylate de magnésium ou d'aluminium ainsi que le titanate de butyle.

- 10 L'acrylate de fer (III) présente une bonne activité et sélectivité pour cette réaction malgré une faible solubilité dans le milieu d'où la nécessité d'employer des concentrations élevées en catalyseur. Le trifluorométhanesulfonate de fer (III) ou $\text{Fe}(\text{OTf})_3$ dégrade fortement le butylglycidylether conduisant à un très faible rendement en produit souhaité. L'acétylacétonate de fer présente également une bonne activité et sélectivité en produit souhaité. Le complexe $\text{Fe}(\text{oct})_{2,4}(\text{R}_{60})_{0,8}$ malgré sa faible concentration dans le milieu réactionnel permet d'obtenir une bonne sélectivité.

- 15 Des nouveaux essais ont été réalisés selon le même mode opératoire que les précédents en ajoutant au milieu réactionnel un mélange de solvants composé de 2,5 g de méthylisobutylcétone (MIBK) et 3g de n-butanol. Un nouveau sous-produit est quantifié, le « butoxy-ol » qui est le produit de réaction entre le solvant n-butanol et le butylglycidylether. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 suivant. La quantité de
20 catalyseur est exprimée en % molaire par rapport au butylglycidylether (BGE). Les taux de conversion et rendements (Rdt) sont indiqués en % molaire par rapport au BGE. Tous les essais ont été réalisés à une température de 80°C. La dégradation de l'huile silicone est suivie par le taux de transformation (TT) de l'huile exprimé en % molaire.

Tableau 2

Catalyseur	mol %	Durée réaction (h)	Taux conversion BGE (%)	Rdt hydroxy-acrylate α et β (%)	Rdt Butoxy-ol (%)	Dégradation silicone TT (%)
Cr(OAc) ₃	1	8	100	92	4,4	Non
Fe(Acrylate) ₃	3	3	99	95,7	3,9	Non
Fe(Acrylate) ₃	1,5	8	99,8	97,3	5,9	Non
Fe(OCH ₂ CH ₃) ₃	3	3	99	95	4	Non
Fe(valerate) ₃	3	3	99,5	95	3,8	Non
Fe(2-EH) ₃	3	3	98,6	94,4	4,2	Non
Fe(stearate) ₃	3	3	99,3	95	4	Non
Fe(benzoate) ₃	3	3	99,3	94	4	Non
Fe(pivalate) ₃	3	3	99,3	96	3	Non
Fe(néononanoate) ₃	3	5	99	95	4,3	Non
Fe(ND) ₃	3	4,25	98,7	97,1	4,4	Non
Fe(naphténate) ₃	3	5	99,5	92	6,5	Non
Fe(TFA) ₃	3	4,5	99,4	82,6	4,4	Non
Fe ₂ O ₃	3	8	11	5,4	12,9	Non
Fe ⁰	3	5	17	5	12	Non
Fe(OH) ₃	3	8	80,3	73,2	9,6	Non
FeCl ₃ anhydre	3	3,5	99,5	60,2	29,8	Oui (5%)
FeCl ₃ .6H ₂ O	3	3	98,7	69,1	19,5	Oui (5%)
Fe(acac) ₃	3	4	77,2	76,4	6,8	Non

Les différents carboxylates de fer allient une bonne cinétique de réaction, des rendements comparables à ceux obtenus avec l'acétate de chrome et souvent une meilleure sélectivité que dans le cas du chrome. De plus on ne constate aucune dégradation de l'huile silicone. Par exemple, avec l'acrylate de fer (III) on obtient avec une cinétique comparable à celle de l'acétate de chrome, en mettant en œuvre une concentration en catalyseur légèrement supérieure, 1,5 mol% versus 1 mol%. Les quantités de sous-produits sont comparables.

L'éthylate de fer permet également d'obtenir des résultats très satisfaisants.

Certains composés de fer génèrent d'autres sous-produits (non décrits dans le tableau), comme le trifluoroacétate de fer dont les ligands trifluoroacétate sont transférés sur l'époxyde et occasionne une instabilité des produits formés, ou comme le trichlorure de fer qui non seulement génère des chlorhydrines et une quantité importante de butoxy-ol, mais aussi dégrade l'huile silicone.

L'oxyde et l'hydroxyde de fer présentent une réactivité faible et la quantité de « butoxy-ol » formé est importante.

L'acétylacétonate de fer conduit à une réaction assez sélective même si la réactivité est un peu plus faible que celle obtenue avec les carboxylates de fer.

- Une autre série d'essais a été réalisée avec une deuxième réaction modèle avec le même mode opératoire mais en diminuant la concentration en butylglycidylether et les teneurs en solvant solvant pour mimer une huile silicone plus longue et moins riche en fonctions époxyde. Les réactifs mis en jeu sont les suivants :
- 1,18 grammes de butylglycidylether (BGE) à 95% de pureté,
 - 8 grammes d'octaméthyltrisiloxane,
 - 0,94 grammes d'acide acrylique à 99% de pureté,
 - 1,36 grammes de MIBK,
 - 1,6 grammes de 1-butanol,
 - 10 mg de 4-méthoxyphénol, et
 - la quantité de catalyseur correspondante (voir tableau 3).
- Les résultats sont présentés dans le tableau 3 suivant. La quantité de catalyseur est exprimée en % molaire par rapport au butylglycidylether (BGE). Les taux de conversion et rendements (Rdt) sont indiqués en % molaire par rapport au BGE. Tous les essais ont été réalisés à une température de 90°C. La dégradation de l'huile silicone est suivie par le taux de transformation (TT) de l'huile exprimé en % molaire.

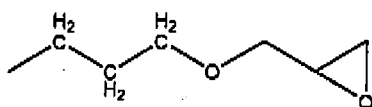
Tableau 3

Catalyseur	mol %	Durée réaction (h)	Taux conversion BGE (%)	Rdt hydroxy-acrylate α et β (%)	Rdt Butoxy-ol (%)	Dégradation silicone TT (%)
Cr(OAc) ₃	1	5	100	93	3	Non
Fe(Acrylate) ₃	2	5	99,3	92	4,4	Non
Fe(OCH ₂ CH ₃) ₃	2	5	98,4	92	4,9	Non
Fe(Obu) ₃	2	6	96	91	5	Non
Fe(pivalate) ₃	2	5	99,5	93	4,4	Non
Fe(néononanoate) ₃	2	5	97,3	91	5	Non
Fe(ND) ₃	2	5	98	91	5	Non
Fe(stearate) ₃	2	5	99,6	93	4,3	Non
Fe(naphténate) ₃	2	5	99	90	8	Non

2. Essais de préparation d'organopolysiloxane à fonction acrylate.

Dans un réacteur de 250 ml muni d'une agitation mécanique avec un mobile à 4 pâles inclinées, d'un réfrigérant, d'une arrivée d'air au niveau des pâles et d'une gaine thermométrique, sont chargés sous agitation :

- 5 - 100 g d'une huile polydiméthylsiloxane H avec une viscosité dynamique à 25 °C de 250 mPa.s. Cette huile contient par molécule 7 motifs siloxyles comprenant un groupe hydrocarboné Y comprenant un groupe époxy et Y est le groupe hydrocarboné (R-4) de formule suivante :



10 (R-4)

Le pourcentage en poids des groupes Y dans l'huile H est 10.5% et la teneur molaire en époxy dans l'huile H est de 95.3 mmol pour 100g.

- 10,41 g d'acide acrylique soit 144 mmol,
 - 15 g de méthylisobutylcétone (MIBK),
 - 15 - 18 g de 1-butanol,
 - 0,08 g de méthylhydroquinone, et
 - le catalyseur dont la teneur est exprimé en % molaire par rapport aux fonctions époxyde (voir tableau 4).
- 20 L'agitation est ajustée à 1000 tours/min, puis la double enveloppe du réacteur est chauffée à la température souhaitée pendant qu'un léger débit d'air est maintenu. Des prélèvements sont réalisés au cours du temps pour mesurer le taux de conversion des époxydes. Lorsqu'un taux supérieur à 96% est obtenu, le mélange est dévolatilisé sous vide (progressivement jusqu'à 1 mbar) tout en maintenant un léger bullage d'air. Après
- 25 refroidissement, l'huile obtenue est filtrée sous pression sur filtre en cellulose. Les fonctions acrylate sont dosées par RMN ¹H à 85 mmol/100g.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4 suivant.

Tableau 4

Catalyseur	mol %	T (°C)	Durée réaction (h)	Taux conversion Epoxyde (%)
Cr(OAc) ₃	1	90	4,75	99
Fe(Acrylate) ₃	2	90	5	97

Ces essais montrent que l'acrylate de fer (III) est un catalyseur efficace pour
5 préparer des organopolysiloxanes à fonction acrylate selon le procédé de l'invention.

Une deuxième série d'essais a été réalisé à 105 °C selon le même mode opératoire en variant légèrement les quantités de réactifs :

- 101 g d'une huile polydiméthylsiloxane H telle que définie précédemment,
- 10 - 10,5 g d'acide acrylique,
- 10,6 g de méthylisobutylcétone (MIBK),
- 12,7 g de n-butanol,
- 0,08 g de méthylhydroquinone, et
- le catalyseur dont la teneur est exprimé en % molaire par rapport aux fonctions
15 époxyde.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5 suivant.

Tableau 5

N° essai	Catalyseur	mol %	T (°C)	Durée réaction	Taux conversion Epoxyde (%)
A	Cr(OAc) ₃	0.5	105	3h15	99,3
B	Fe(Acrylate) ₃	1.5	105	6h20	98
C	Fe(ND) ₃	1.5	105	4h15	99,9
D	Fe(OEt) ₃	1.5	105	7h	96
E	Fe(OEt) ₃	1.5	115	3h15	99

20

Les deux carboxylates de fer (III) et l'alcoolate de fer (III) testés permettent d'obtenir une durée de réaction compatible avec une production industrielle.

3- Essais de préparation d'un revêtement anti-adhérent sur support souple

A 99 g de polyorganosiloxane à fonction acrylate A, B, ou C obtenus précédemment (voir tableau 5) on ajoute 1 g d'un photoamorceur radicalaire (Tego® A18, vendu par la société Evonik) et on obtient les formulations A1, B1 et C1. Chacune de ces formulations A1, B1 et C1 est enduite sur un film PET Lumirror® 60-21/36 de la société TORAY avec un taux de dépôt compris entre 0,9 et 1 g/m². Les échantillons de PET enduit (PET(A1), PET(B1) et PET(C1)) sont réticulés par une lampe UV de puissance 100 W/cm. La vitesse de défilement des échantillons enduits sous la lampe UV est de 50 m/min.

La qualité de la polymérisation a été évaluée pour les trois échantillons (PET(A1), PET(B1) et PET(C1)) par un test de Rub-off qui permet de contrôler l'aptitude de la formulation silicone à adhérer sur le support flexible par gommage en aller-retour du doigt. Ce test d'application est noté de 1, le plus faible, à 10, le meilleur résultat. Pour les trois échantillons une valeur de 10 a été obtenue.

Les trois échantillons de PET revêtus ont été soumis à un test d'application pour évaluer leur anti-adhérence via une mesure des forces de pelage. Pour cela, les trois échantillons ont été mis en contact avec un adhésif normé TESA®7475 dans les conditions de pression requises pendant 1 jour à température ambiante et 1 et 7 jours à 70°C selon la norme FINAT 11. Le tableau 6 suivant présente les forces de décollement mesurées en cN/inch.

Tableau 6

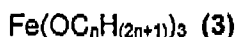
Force de décollement (cN/inch)	PET (A1)	PET (B1)	PET (C1)
1 jour à 23°C	10	10	12
1 jour à 70°C	11	12	12
7 jours à 70°C	15	17	16

Les trois échantillons présentent de très bonnes performances anti-adhésives et on n'observe pas de différence entre les trois. Par conséquent le procédé selon l'invention permet d'obtenir des organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes acrylates sans employer des catalyseurs à base de chrome pouvant être utilisés avec succès dans l'application anti-adhérence.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'un organopolysiloxane A comportant au moins un
 5 groupe (méth)acrylate, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:
 a) on fait réagir à une température comprise entre 50 et 140°C, de préférence
 entre 70 et 130°C :
- au moins un organopolysiloxane B comprenant au moins un groupe
 époxy,
 - 10 • avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un
 mélange des deux,
 - en présence d'un catalyseur C qui est un complexe de fer au degré
 d'oxydation (III) de formule (1) suivante
- $$[\text{Fe}(\text{L}^1)_3] \quad (1)$$
- 15 dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents,
 représentent un ligand choisi parmi le groupe constitué par : un anion
 β -dicarbonylato ou l'anion énolate d'un composé β -dicarbonylé, un
 anion carboxylate et un anion alcoolate, et
- d'au moins un solvant, et
- 20 b) on isole le produit obtenu qui est ledit organopolysiloxane A ou un
 mélange contenant majoritairement ledit organopolysiloxane A.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le catalyseur C est un complexe de fer
 25 au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :
- $$[\text{Fe}(\text{L}^1)_3] \quad (1)$$
- dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand choisi
 parmi le groupe constitué par un anion carboxylate et un anion alcoolate.
- 30
3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le catalyseur C est un carboxylate de fer
 (III) de formule (1) dans laquelle les symboles L^1 sont des ligands, identiques ou
 différents, choisis dans le groupe des anions carboxylates, ayant de 1 à 40 atomes de
 carbone.
- 35

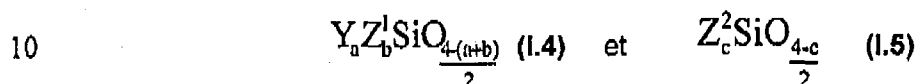
4. Procédé selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le catalyseur C est un alcoolate de fer (III) de formule (3) suivante:



dans laquelle n est compris entre 2 et 6 et de préférence entre 2 et 5.

5

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'organopolysiloxane B comprend des motifs siloxyles (I.4) et (I.5) de formules suivantes:



dans lesquelles :

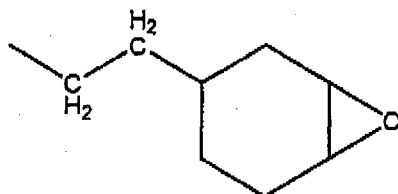
a = 1 ou 2, b = 0, 1 ou 2 et a+b = 1, 2 ou 3

c = 1, 2 ou 3

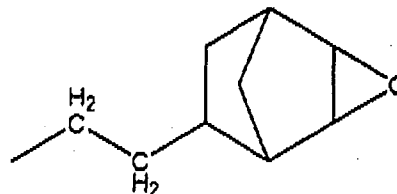
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit groupe hydrocarboné Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone inclus, et, plus préférentiellement encore Y est choisi parmi le groupe constitué par un alkylglycidyléther, un époxyalkyle linéaire, ramifié ou cyclique, un époxyalcényle linéaire, ramifié ou cyclique et un glycidyl-ester d'acide carboxylique;
- les symboles Z¹ et Z², identiques ou différents, représentent, un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xyle, tolyle et phényle, et
- ledit organopolysiloxane B comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.4).

30

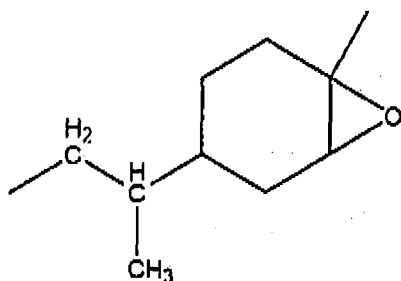
6. Procédé selon la revendication précédente dans lequel pour le motif siloxyle (I.4) le symbole Y est choisi parmi le groupe constitué par les groupes hydrocarbonés (R-1) à (R-6) de formules suivantes :



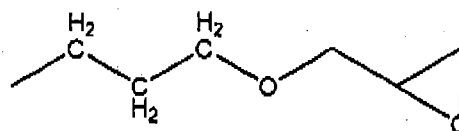
(R-1)



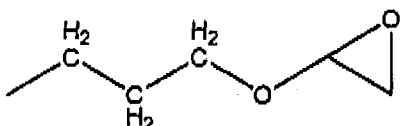
(R-2)



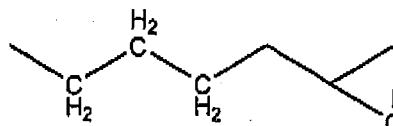
(R-3)



(R-4)



(R-5)



(R-6)

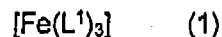
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'organopolysiloxane B contient de 1 à 60% poids de groupes hydrocarbonés Y comprenant un groupe époxy, de préférence de 1 à 30% poids et encore plus préférentiellement de 1 à 15% poids.
8. Procédé selon la revendication 1 dans lequel à l'étape a) le solvant est un solvant S1 qui est un alcool primaire comprenant de 2 à 6 atomes de carbone.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'étape a) a lieu en présence d'un deuxième solvant **S2** choisi parmi le groupe constitué par la méthylisobutylcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

5

10. Composition **X** précurseur dudit organopolysiloxane **A** obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et stable au stockage à une température de 20°C, comprenant :

- 10 a. au moins un organopolysiloxane **B** comprenant au moins une fonction époxy,
 b. de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux,
 c. un catalyseur **C** qui est un complexe de fer au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante :



- 15 dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un ligand
 choisi parmi le groupe constitué par : un anion β -dicarbonylate ou l'anion
 énoate d'un composé β -dicarbonylé, un anion carboxylate et un anion
 alcoolate et

- d. au moins un solvant.

20

11. Procédé pour réaliser un revêtement sur un substrat comprenant les étapes suivantes:

- a. on prépare un organopolysiloxane **A** selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 9,
 25 b. on prépare une composition silicone **W** réticulable par voie radicalaire en ajoutant audit organopolysiloxane **A**;
 i. un photoamorceur, et
 ii. éventuellement au moins un additif,
 c. on applique ladite composition **W** sur un substrat, et
 30 d. on fait réticuler ladite composition **W** par exposition à un rayonnement.

12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel le rayonnement est de la lumière ultraviolette.

35

13. Procédé selon les revendications 11 ou 12 dans lequel l'étape d) de réticulation a lieu à une température comprise entre 40 et 100°C.

- 5 14. Procédé selon les revendications 11 à 13 où le substrat est en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate, en polyuréthane ou en fibres de verre non tissés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/000114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D183/06 C09D183/10 C08G77/14 C08G77/20 C08G77/38
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)
C09J C08G C09D C08F

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 574 638 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 3 April 2013 (2013-04-03) page 2, paragraph 11 - page 3, paragraph 16 page 4, paragraphs 23,29 page 5, paragraph 31-32 page 7, paragraph 48-49 page 8, paragraph 52 example 1	1-14
A	----- US 4 777 233 A (SUZUKI TOSHIO [JP] ET AL) 11 October 1988 (1988-10-11) column 2, lines 13-59 column 4, line 57 - column 5, line 14 column 6, lines 29-37 column 7, lines 8-38 examples 2,4 ----- -/-	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 application or patent 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

29 August 2016

Date of mailing of the international search report

05/09/2016

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/FR2016/000114

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2001/056157 A1 (TERRY KARL W [US] ET AL) 27 December 2001 (2001-12-27) page 2, paragraph 22 page 3, paragraph 27 page 4, paragraph 35-36 page 6, paragraph 52-53 -----	1-14
A	US 4 324 873 A (WADA MORIYASU ET AL) 13 April 1982 (1982-04-13) column 1, lines 52-63 column 2, line 62 - column 3, line 15 example 4 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/000114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2574638	A1	03-04-2013	CN 103030810 A 10-04-2013
		EP 2574638 A1	03-04-2013
		JP 5900253 B2	06-04-2016
		JP 2013082895 A	09-05-2013
		TW 201317279 A	01-05-2013
		US 2013085203 A1	04-04-2013

US 4777233	A	11-10-1988	AU 610535 B2 23-05-1991
		AU 8187087 A	02-06-1988
		CA 1291842 C	05-11-1991
		EP 0269114 A2	01-06-1988
		ES 2007755 A6	01-07-1989
		JP H0647619 B2	22-06-1994
		JP S63135426 A	07-06-1988
		US 4777233 A	11-10-1988

US 2001056157	A1	27-12-2001	US 6342097 B1 29-01-2002
		US 2001056157 A1	27-12-2001
		US 2004097646 A1	20-05-2004
		US 2004097647 A1	20-05-2004

US 4324873	A	13-04-1982	JP S562319 A 12-01-1981
		JP S5817536 B2	07-04-1983
		US 4324873 A	13-04-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/000114

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D183/06 C09D183/10 C08G77/14 C08G77/20 C08G77/38 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) C09J C08G C09D C08F		
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		
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 2 574 638 A1 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 3 avril 2013 (2013-04-03) page 2, alinéa 11 - page 3, alinéa 16 page 4, alinéas 23,29 page 5, alinéa 31-32 page 7, alinéa 48-49 page 8, alinéa 52 exemple 1 -----	1-14
A	US 4 777 233 A (SUZUKI TOSHIO [JP] ET AL) 11 octobre 1988 (1988-10-11) colonne 2, lignes 13-59 colonne 4, ligne 57 - colonne 5, ligne 14 colonne 6, lignes 29-37 colonne 7, lignes 8-38 exemples 2,4 ----- -/--	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 29 août 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/09/2016
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	US 2001/056157 A1 (TERRY KARL W [US] ET AL) 27 décembre 2001 (2001-12-27) page 2, alinéa 22 page 3, alinéa 27 page 4, alinéa 35-36 page 6, alinéa 52-53 -----	1-14
A	US 4 324 873 A (WADA MORIYASU ET AL) 13 avril 1982 (1982-04-13) colonne 1, lignes 52-63 colonne 2, ligne 62 - colonne 3, ligne 15 exemple 4 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/000114

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2574638	A1	03-04-2013	CN 103030810 A	10-04-2013
			EP 2574638 A1	03-04-2013
			JP 5900253 B2	06-04-2016
			JP 2013082895 A	09-05-2013
			TW 201317279 A	01-05-2013
			US 2013085203 A1	04-04-2013

US 4777233	A	11-10-1988	AU 610535 B2	23-05-1991
			AU 8187087 A	02-06-1988
			CA 1291842 C	05-11-1991
			EP 0269114 A2	01-06-1988
			ES 2007755 A6	01-07-1989
			JP H0647619 B2	22-06-1994
			JP S63135426 A	07-06-1988
			US 4777233 A	11-10-1988

US 2001056157	A1	27-12-2001	US 6342097 B1	29-01-2002
			US 2001056157 A1	27-12-2001
			US 2004097646 A1	20-05-2004
			US 2004097647 A1	20-05-2004

US 4324873	A	13-04-1982	JP S562319 A	12-01-1981
			JP S5817536 B2	07-04-1983
			US 4324873 A	13-04-1982
