

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale

WO 2022/148932 A1

(43) Date de la publication internationale
14 juillet 2022 (14.07.2022)

(51) Classification internationale des brevets :

C08F 2/50 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
C08G 77/16 (2006.01) C09D 183/10 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) C09J 183/06 (2006.01)
C08G 77/42 (2006.01) C09J 183/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2022/050038

(22) Date de dépôt international :

07 janvier 2022 (07.01.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2100176 08 janvier 2021 (08.01.2021) FR

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

(72) Inventeurs : **MALIVERNEY, Christian** ; 4550 chemin
de la Bigaudière, 69690 SAINT JULIEN SUR BIBOST
(FR). **THEIL, Perrine** ; 49, rue Nicolas Boileau, 69780
SAINT-PIERRE DE CHANDIEU (FR). **BENITOU, Sté-
phanie** ; 1986 route du grisard, 69560 SAINT CYR SUR LE
RHÔNE (FR). **FALZONE, Mélanie** ; 253 rue de la Conda-
mine, 42320 FARNAY (FR).

(74) Mandataire : **PLASSERAUD IP** ; 66 rue de la Chaussée
d'Antin, 75440 PARIS CEDEX 09 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP,
KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: RADIATION CROSS-LINKABLE SILICONE COMPOSITION COMPRISING AN ADHERENCE MODULATOR

(54) Titre : COMPOSITION SILICONE RÉTICULABLE PAR IRRADIATION COMPRENANT UN MODULATEUR D'ADHÉRENCE

(57) Abstract: The present invention relates to a photo-crosslinkable silicone composition comprising an adherence modulator which is an organopolysiloxane resin comprising Si-OH groups. In particular, the invention relates to a silicone composition comprising at least one organopolysiloxane A comprising at least one (meth)acrylate group, at least 25% by weight of an organopolysiloxane resin B comprising Si-OH groups, and at least one radical photoinitiator C. The compositions of the present invention may be used to form release coatings.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition silicone photoréticulable comprenant un modulateur d'adhérence qui est une résine organopolysiloxane comprenant des groupes Si-OH. En particulier, l'invention concerne une composition silicone comprenant au moins un organopolysiloxane A comportant 5 au moins un groupe (méth)acrylate, au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane B comprenant des groupes Si-OH, et au moins un photoamorceur radicalaire C. Les compositions de la présente invention peuvent être utilisées pour former des revêtements anti-adhérents.



WO 2022/148932 A1

Composition silicone réticulable par irradiation comprenant un modulateur d'adhérence

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne une composition silicone réticulable par irradiation comprenant un modulateur d'adhérence, qui est une résine organopolysiloxane comprenant des groupes Si-OH. En particulier, l'invention concerne une composition silicone comprenant au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH, et, optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**. Les compositions de la présente invention peuvent être utilisées pour former des revêtements anti-adhérents.

Arrière-plan technologique

[0002] L'utilisation de films plastiques comme matériaux supports pour l'enduction de revêtements silicones afin de créer des revêtements anti-adhérents (en anglais release coating) requiert une technologie adaptée. En effet, la plupart de ces films plastiques sont thermosensibles. Ainsi, une déformation dimensionnelle du film se produit lors de l'enduction et du séchage en fours thermiques de la couche silicone sous l'effet combiné des forces de traction et de la température imposées aux films. La technologie de réticulation d'huiles silicones fonctionnelles sous irradiation, en particulier sous rayonnement ultra-violet (UV), permet de s'affranchir de l'utilisation de températures élevées et donc de réticuler des couches anti-adhérentes sans impacter les supports. De plus, cette technologie présente l'intérêt d'atteindre une productivité élevée sans être énergivore et sans utiliser de solvants. Les supports plastiques sont des matériaux de choix pour de nombreuses applications et leur utilisation est en constante croissance.

[0003] La préparation de revêtements silicones anti-adhérents s'effectue généralement de la façon suivante : une composition silicone est appliquée sur un support dans un dispositif industriel d'enduction comportant des cylindres fonctionnant à très grande vitesse (par exemple 600 m/min). Une fois appliquée sur le support, la composition silicone réticule pour former un revêtement solide en

silicone (e.g. élastomère) anti-adhérent. Le support revêtu obtenu est également appelé liner silicone. Ce liner silicone peut notamment être complexé avec un adhésif, car le revêtement silicone anti-adhérent permet de faciliter l'enlèvement de matières adhésives contrecollées de manière réversible sur ces supports. Ainsi, ces liners silicones peuvent être utilisés dans le domaine des étiquettes autoadhésives, des bandes incluant les enveloppes, des arts graphiques, des soins médicaux et hygiène.

[0004] Les compositions silicones utilisées pour former des revêtements anti-adhérents sont généralement réticulées sous irradiation, notamment sous rayonnement UV ou visible émis par des lampes à vapeur de mercure dopées ou non dont le spectre d'émission s'étend de 200 nm à 450 nm. Des sources lumineuses telles que des diodes électroluminescentes, plus connues sous l'acronyme « LED » (Light-Emitting Diodes) qui délivrent une lumière UV ou visible ponctuelle peuvent aussi être employées.

[0005] La réticulation sous irradiation d'huiles fonctionnalisées silicones peut se faire selon 2 approches : la polymérisation cationique de groupements époxy ou la polymérisation radicalaire de fonctions acryliques. La polymérisation radicalaire n'est inhibée ni par les bases ni par l'humidité. Ainsi, les supports d'enduction et les additifs peuvent être plus diversifiés et l'intérêt pour ces systèmes radicalaires est grandissant.

[0006] La polymérisation radicalaire de molécules à fonctions acryliques sous irradiation, en particulier sous irradiation UV, est bien documentée. Il en est de même pour les huiles silicones à fonctions acryliques qui ont été préparées selon diverses voies. Une des caractéristiques les plus importantes de ces compositions silicones acrylate est la modulation de l'adhérence face à un adhésif, des compositions silicones réticulées en fonction de l'utilisation visée, et en particulier, en fonction du matériau support utilisé. Ainsi, différentes compositions permettant de moduler l'adhérence face à un adhésif selon le niveau désiré ont été développées pour les silicones acrylate réticulant sous irradiation.

[0007] Par exemple, le document FR2632960 décrit des polysiloxanes à groupements esters (méth)acryliques liés par des groupements SiC. En jouant sur

les longueurs de chaîne et les taux d'acrylates des huiles polysiloxane, il est possible de moduler l'adhérence de ces systèmes réticulant sous UV. Cependant, avec cette approche il est nécessaire de synthétiser une nouvelle huile siloxane pour chaque niveau d'anti-adhérence visé, rendant la possibilité d'ajustement
5 difficile.

[0008] Il est donc nécessaire de développer des compositions silicones acrylates permettant de moduler facilement le niveau d'anti-adhérence face à un adhésif, du revêtement obtenu après réticulation de la composition silicone, selon l'application visée.

10 **[0009]** Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants.

[0010] L'un des objectifs essentiels de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation comprenant un additif modulateur d'adhérence (« RCA » release control agent) et qui puisse être utilisée pour former
15 des revêtements anti-adhérents.

[0011] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation ayant des propriétés améliorées.

[0012] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation dont les propriétés d'adhésion face à un adhésif
20 du revêtement obtenu après réticulation de la composition silicone puissent être modulées.

[0013] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation qui soit facile à préparer industriellement et économique.

25 **[0014]** Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation qui puisse être utilisée sans solvant pour un aspect écologique.

[0015] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation avec une viscosité compatible avec les outils
30 d'enductions utilisés pour préparer des revêtements silicones anti-adhérents.

[0016] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation qui permette d'obtenir un revêtement ayant un profil de décollement qui soit « lisse », c'est-à-dire avec peu ou pas de bruit au tirage, c'est-à-dire que les forces de décollement restent stables pendant toute
5 l'étape de délamination du complexe (séparation entre l'adhésif et le liner silicone).

[0017] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition silicone réticulable par irradiation qui permette d'obtenir un revêtement ayant des forces de décollement stables au vieillissement.

[0018] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une composition
10 silicone réticulable par irradiation qui permette d'obtenir un revêtement ayant des forces de décollement stables quelle que soit la vitesse de pelage.

Brève description de l'invention

[0019] Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne en premier lieu une composition silicone **X** réticulable par irradiation
15 comprenant :

- a. au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ;
- b. au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH; et
- 20 c. optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**.

[0020] Le fait d'utiliser au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH permet de moduler l'anti-adhérence du revêtement obtenu après réticulation de la composition silicone **X**, face à un adhésif. Il est donc possible d'utiliser la composition silicone **X** réticulable par
25 irradiation pour former des revêtements anti-adhérents sur un support. L'anti-adhérence de la face externe libre du revêtement silicone s'exprime au travers des forces de décollement d'un adhésif normé, qui doivent être contrôlées. Les forces de décollement peuvent notamment être mesurées par le test FINAT 3 (FTM 3), bien connu de l'homme du métier. Ce test permet de déterminer les forces de
30 décollement (aussi appelées force de pelage) nécessaires pour décoller le support

revêtu (également appelé liner silicone) complexé avec un adhésif. Les compositions selon l'invention permettent de moduler ces forces de décollement, et donc les propriétés d'anti-adhérence face à un adhésif, facilement, selon l'application visée, notamment en ajustant le taux de résine dans la composition.

- 5 **[0021]** Par ailleurs, les revêtements obtenus après réticulation des compositions selon l'invention ont un profil de décollement qui est « lisse », dont les forces de décollement restent stables pendant toute l'étape de délamination du complexe (séparation entre l'adhésif et le liner silicone). De plus, ces avantages sont obtenus tout en gardant de bonnes propriétés par ailleurs (smear, rub off et
- 10 adhésion subséquente).

[0022] L'invention concerne également l'utilisation de la composition silicone **X** réticulable par irradiation pour la préparation d'élastomères silicones susceptibles d'être utilisé comme revêtement anti-adhérent sur un support.

- [0023]** L'invention concerne également un procédé de préparation d'un
- 15 revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :
- application d'une composition silicone **X** réticulable par irradiation, et
 - réticulation de ladite composition par irradiation électronique ou photonique, de préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre
- 20 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

[0024] Les supports qui peuvent être revêtus sont par exemples des supports souples 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.

- 25 **[0025]** L'invention concerne également un support revêtu susceptible d'être obtenu selon le procédé décrit ci-dessus.

[0026] L'invention concerne également un prémélange pour composition silicone comprenant :

- a. entre 20 et 40% en poids d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au
- 30 moins un groupe (méth)acrylate ;

b. entre 30 et 50% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH, et

c. entre 10 et 30% en poids d'un composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate.

5 Définitions

[0027] Dans la présente demande, on entend par « composition silicone réticulable par irradiation », une composition silicone comprenant au moins un organopolysiloxane capable de durcir par irradiation électronique ou photonique. Parmi les irradiations électroniques, on peut citer les expositions à un faisceau d'électrons (electron beam). Parmi les irradiations photoniques, on peut citer les expositions à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV, ou les expositions à des rayons gamma.

[0028] Par « modulateur d'adhérence », on entend un additif capable de modifier les propriétés d'adhérence ou d'anti-adhérence du revêtement obtenu après réticulation de la composition silicone **X**, face à un adhésif.

[0029] Dans tout le présent document, on décrira de façon conventionnelle les organopolysiloxanes à l'aide de la notation usuelle dans laquelle on utilise les lettres M, D, T et Q pour désigner divers motifs siloxyle. A titre d'ouvrage de référence, on peut citer : NOLL " *Chemistry and technology of silicones* ", chapitre 1.1, page 1-9, Academic Press, 1968 - 2ème édition. Dans cette notation, l'atome de silicium d'un motif siloxyle est engagé dans une (M), deux (D), trois (T) ou quatre (Q) liaisons covalentes avec autant d'atomes d'oxygène. Lorsqu'un atome d'oxygène est partagé entre deux atomes de silicium, il est comptabilisé pour ½ et il ne sera pas mentionné dans une formule abrégée. Par contre, si l'atome d'oxygène appartient à un groupe hydroxyle lié à un atome de silicium, cette fonction chimique pourra être indiquée entre parenthèses dans la formule abrégée. Par défaut, on considère que les liaisons restantes de l'atome de silicium sont engagées avec un atome de carbone. Généralement, les groupes hydrocarbonés liés au silicium par une liaison C—Si ne sont pas mentionnés et correspondent le plus souvent à un groupe alkyle, par exemple un groupe méthyle. Par exemple, la

formule abrégée $T(OH)_2$ représente un motif dans lequel l'atome de silicium est lié à trois atomes d'oxygène dont deux groupes hydroxyle, c'est-à-dire un motif alkyldihydroxysiloxyle $RSi(OH)_2O_{1/2}$ où R peut représenter divers groupes hydrocarbonés saturés ou insaturés, notamment aromatiques, et éventuellement substitués par des hétéroatomes. La signification de R sera précisée dans la description.

[0030] Par « (méth)acrylate », on entend un groupe méthacrylate ou un groupe acrylate.

[0031] Par « résine organopolysiloxane », on entend un composé organopolysiloxane comprenant au moins un motif T et/ou au moins un motif Q.

[0032] Par « alkylène », on entend un groupe alkyle divalent, linéaire ou branché. Le groupe alkylène comprend de préférence entre 1 et 18 atomes de carbone, et plus préférentiellement entre 1 et 12 atomes de carbone.

[0033] Par « hétéroalkylène », on entend un groupe hétéroalkyle divalent, linéaire ou branché. Le groupe hétéroalkyl comprend de préférence entre 1 et 18 atomes de carbone, et entre 1 et 6 hétéroatomes sélectionnés dans le groupe consistant en O, N et S, où N et S peuvent être optionnellement oxydés. Les hétéroatomes peuvent être placés à n'importe quelle position du groupe hétéroalkyle, en position intérieure ou à une extrémité.

[0034] Par « cycloalkylène », on entend un cycloalkyle divalent. Le groupe cycloalkyle comprend de préférence entre 3 et 12 atomes de carbone, de préférence, entre 3 et 6 atomes de carbone.

[0035] Par « solvant », on entend un solvant organique. Les solvants organiques sont bien connus de l'homme du métier. Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcanes (comme le pentane ou l'hexane), les aromatiques (comme le benzène, le toluène ou le xylène), les éthers (comme le diéthyl éther ou le tétrahydrofurane), les alcools (comme le méthanol, l'éthanol, le propanol ou le butanol), le chloroforme, l'acétone, l'acétonitrile, la pyridine, l'éthylacétate, le diméthyl formamide, et le diméthyl sulfoxyde. Par « composition sans solvant », on

entend une composition comprenant moins de 10% en poids de solvant, de préférence moins de 5%, et plus préférentiellement moins de 1%.

[0036] Dans la présente demande, tous les % sont indiqués en % en poids, sauf mention contraire.

5 Description détaillée

[0037] La composition silicone **X** réticulable par irradiation comprend:

- a. au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ;
- b. au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH, et
- c. optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**.

[0038] Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** est réticulable par irradiation électronique ou photonique, de préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

[0039] Il est possible d'utiliser cette composition silicone **X** réticulable par irradiation telle quelle, sans avoir besoin de la diluer dans un solvant. Ainsi, selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** réticulable par irradiation est sans solvant.

[0040] La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut avoir une viscosité comprise entre 200 et 2500 mPa.s, de préférence comprise entre 500 et 1500 mPa.s, il est donc possible de l'utiliser avec les outils d'enductions utilisés pour préparer des revêtements silicones anti-adhérents.

[0041] Toutes les viscosités dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, avec un viscosimètre Brookfield à un gradient de vitesse de cisaillement

suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

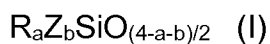
[0042] Organopolysiloxane A

[0043] Selon l'invention, les compositions silicones **X** réticulables selon l'invention
5 comprennent au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, de préférence au moins 2 groupes (méth)acrylate.

[0044] 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
10 (méth)acrylates liés à la chaîne polysiloxane par une liaison Si-C.

[0045] Selon un mode de réalisation, l'organopolysiloxane **A** comprend :

a) au moins un motif de formule (I) suivante :



formule dans laquelle :

- 15 - les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C1 à C18 linéaire ou ramifié, un groupe aryle ou aralkyle en C6 à C12, lesdits groupes alkyle et aryle pouvant être éventuellement substitués, de préférence par des atomes d'halogène, ou un groupe -OR⁵ avec R⁵ étant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- 20 - les symboles Z sont des groupes monovalents de formule -y-(Y')_n dans laquelle :
 - y représente un groupe polyvalent alkylène ou hétéroalkylène en C1-C18, lesdits groupes alkylène et hétéroalkylène pouvant être linéaires ou ramifiés, et pouvant éventuellement être entrecoupés par un ou plusieurs groupes cycloalkylène, et
 - 25 éventuellement être prolongés par des radicaux bivalents oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C1 à C4, lesdits groupes alkylène, hétéroalkylène, oxyalkylène et polyoxyalkylène pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy ,
 - Y' représente un groupe monovalent alcénylcarbonyloxy, et
 - 30 - n est égal à 1, 2 ou 3, et
 - a est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, b est un nombre entier égal à 1 ou 2 et la

somme $a+b=1, 2$ ou 3 ; et

b) éventuellement des motifs de formule (II) suivante :



formule dans laquelle :

- 5 - les symboles R sont tels que définis ci-dessus à la formule (I) , et
 - a est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3.

[0046] Dans les formules (I) et (II) ci-dessus, les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C1 à C18 linéaire ou ramifié ou un groupe aryle ou aralkyle en C6 à C12. De préférence, le symbole R
 10 représente un groupe monovalent choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xylle, tolyle et phényle, et préférentiellement le symbole R représente un méthyle.

[0047] L'organopolysiloxane **A** peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau. De préférence, l'organopolysiloxane **A** présente une
 15 structure linéaire. Lorsqu'il s'agit d'organopolysiloxanes linéaires, ceux-ci peuvent être essentiellement constitués :

- de motifs siloxyles « D » choisis parmi les motifs de formules $R_2SiO_{2/2}$, $RZSiO_{2/2}$ et $Z_2SiO_{2/2}$;
- de motifs siloxyles « M » choisis parmi les motifs de formules $R_3SiO_{1/2}$,
 20 $R_2ZSiO_{1/2}$, $RZ_2SiO_{1/2}$ et $Z_3SiO_{1/2}$, et
- les symboles R et Z sont tels que définis ci-dessus dans la formule (I).

[0048] Selon un mode de réalisation, dans la formule (I) ci-dessus, parmi les groupes Y' alcénycarbonyloxy susmentionnés, on peut citer l'acryloxy $[CH_2=CH-CO-O-]$ et le groupe méthacryloxy : $[CH_2=C(CH_3)-CO-O-]$. Avantagusement,
 25 l'organopolysiloxane **A** comprend au moins 2 groupes Y' alcénycarbonyloxy, de préférence, au moins 3 groupes Y' alcénycarbonyloxy.

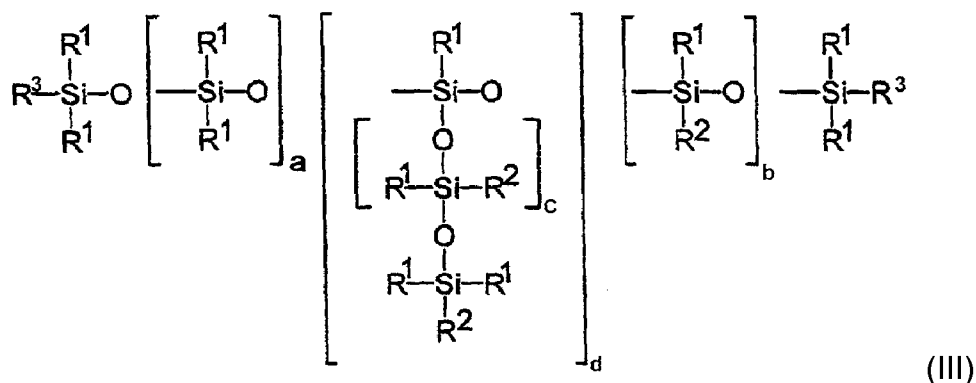
[0049] A titre d'illustration du symbole y dans les motifs de formule (I), on mentionnera les groupes :

- CH₂- ;
- 30 -(CH₂)₂- ;
- (CH₂)₃- ;

- $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$;
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{NR}'-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; avec R' qui est un groupe alkyle en C1-C6
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{OCH}_2-$;
 $-(\text{CH}_2)_3-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n-$; avec n = 1 à 25
 5 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})(-\text{CH}_2-)$;
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)[-(\text{CH}_2-)]_2$;
 $-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}[-(\text{CH}_2)-]_3$ et
 $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_9(\text{OH})-$.

[0050] De préférence, l'organopolysiloxane **A** répond à la formule (III) suivante :

10 [Chem. 1]



formule dans laquelle :

- les symboles R¹, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C₁ à C₁₈ linéaire ou ramifié, un groupe aryle ou aralkyle en C₆ à C₁₂, lesdits groupes alkyle et aryle pouvant être éventuellement substitués, de préférence par des atomes d'halogène, ou un groupe -OR⁵ avec R⁵ étant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- les symboles R² et R³, identiques ou différents, représentent chacun soit un groupe R¹ soit un groupe monovalent de formule Z = -y-(Y')_n dans laquelle :
 - 20 - y représente un groupe polyvalent alkylène ou hétéroalkylène en C1-C18, lesdits groupes alkylène et hétéroalkylène pouvant être linéaires ou ramifiés, et pouvant éventuellement être entrecoupés par un ou plusieurs groupes cycloalkylène, et éventuellement être prolongés par des radicaux bivalents oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C1 à C4, lesdits groupes alkylène, hétéroalkylène, oxyalkylène
 - 25 et polyoxyalkylène pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy,

- Y' représente un groupe monovalent alcénylcarbonyloxy, et
- n est égal à 1, 2 ou 3, et
- avec $a = 0$ à 1000, $b = 0$ à 500, $c = 0$ à 500, $d = 0$ à 500 et $a+b+c+d = 0$ à 2500, de préférence $a = 0$ à 500 et $a+b+c+d = 0$ à 500, et

- 5 - la condition qu'au moins un symbole R^2 ou R^3 représente le groupe monovalent de formule Z, de préférence, au moins deux symboles R^2 ou R^3 représentent un groupe monovalent de formule Z.

[0051] Selon un mode de réalisation préféré, dans la formule (III) ci-dessus :

- $c=0$, $d=0$, $a = 1$ à 1000 (de préférence, $a = 1$ à 499), $b = 1$ à 250, le symbole R^2
- 10 représente le groupe monovalent de formule Z et les symboles R^1 et R^3 ont la même signification que ci-dessus.

[0052] De manière encore plus préférentielle, dans la formule (III) ci-dessus :

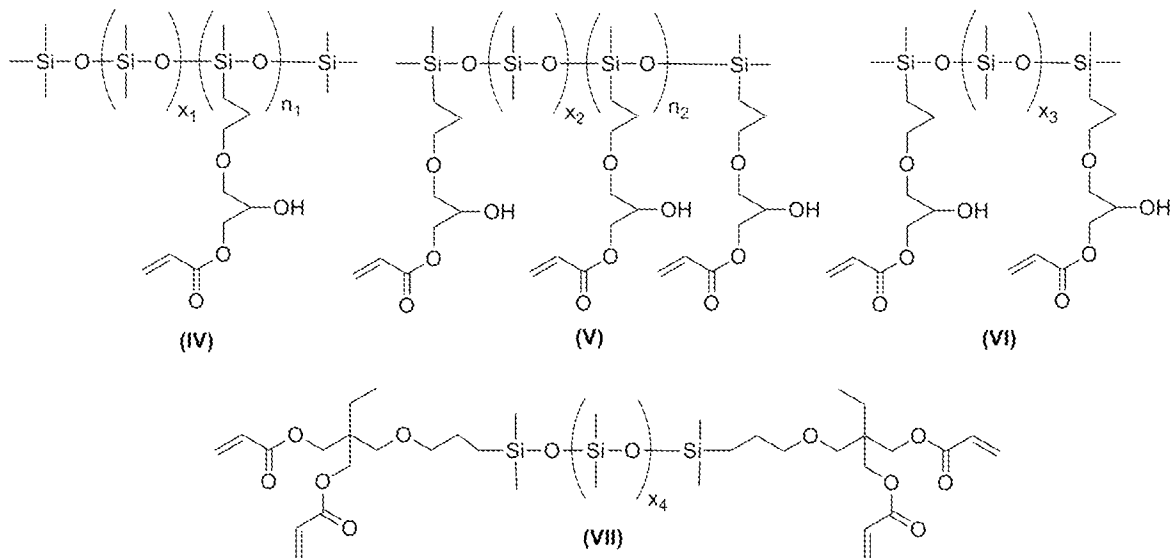
- $c=0$, $d=0$, $a = 1$ à 500 (de préférence, $a = 1$ à 498), $b = 2$ à 100, le symbole R^2
- 15 représente le groupe monovalent de formule Z et les symboles R^1 et R^3 ont la même signification que ci-dessus.

[0053] Selon un mode de réalisation, dans la formule (III) ci-dessus :

- $c=0$, $d=0$, $a = 1$ à 1000 (de préférence, $a = 1$ à 499), $b = 1$ à 250, les symboles R^2 et R^3 représentent le groupe monovalent de formule Z et les symboles R^1 ont la même signification que ci-dessus.

- 20 **[0054]** Selon un mode de réalisation, l'organopolysiloxane **A** selon l'invention répond à l'une des formules suivantes (IV), (V), (VI) ou (VII) :

[Chem. 2]



dans lesquelles :

- x_1 est compris entre 1 et 1000 ; de préférence x_1 est compris entre 1 et 500 ou entre 1 et 499,
- n_1 est compris entre 1 et 100, de préférence n_1 est compris entre 2 et 100,
- x_2 est compris entre 1 et 1000, de préférence x_2 est compris entre 1 et 500 ou entre 1 et 499,
- n_2 est compris entre 1 et 100, de préférence n_2 est compris entre 2 et 100,
- x_3 est compris entre 1 et 1000, de préférence x_3 est compris entre 1 et 500, et
- x_4 est compris entre 1 et 1000, de préférence x_4 est compris entre 1 et 500.

[0055] La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut comprendre entre 25 et 75% d'organopolysiloxane **A**, par rapport au poids total de la composition silicone **X** réticulable par irradiation.

- 15 **[0056]** L'organopolysiloxane **A** peut avoir une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**, de préférence comprise entre 35 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**.

[0057] L'organopolysiloxane **A** peut avoir une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**, de préférence comprise entre 65 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**.

[0058] La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut comprendre un seul organopolysiloxane **A** ou un mélange de plusieurs organopolysiloxanes **A**

ayant par exemple des teneurs en acrylate différentes. Lorsque la composition **X** réticulable par irradiation comprend un mélange de plusieurs organopolysiloxanes **A**, plusieurs modes de réalisation sont possibles.

[0059] L'organopolysiloxane **A** peut par exemple comprendre :

- 5 - au moins un organopolysiloxane ayant une haute teneur molaire en fonction (méth)acrylate (par exemple, supérieure ou égale à 30 ou 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane), et
- au moins un organopolysiloxane avec une faible teneur molaire en fonction (méth)acrylate (par exemple, inférieure respectivement à 30 ou 60 mmol/100 g
- 10 d'organopolysiloxane).

[0060] Selon un premier mode de réalisation, l'organopolysiloxane **A** comprend :

- a1. au moins un organopolysiloxane **A1** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1**, de préférence comprise entre
- 15 35 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1**; et
- a2. au moins un organopolysiloxane **A2** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate inférieure à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**, de préférence comprise entre 1 et 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**, et encore plus préférentiellement comprise
- 20 entre 15 et 25 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**.

[0061] Selon un deuxième mode de réalisation, l'organopolysiloxane **A** comprend :

- a1. au moins un organopolysiloxane **A1'** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1'**, de préférence comprise
- 25 entre 65 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1'**; et
- a2. au moins un organopolysiloxane **A2'** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate inférieure à 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2'**, de préférence comprise entre 1 et 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2'**, et encore plus préférentiellement comprise
- 30 entre 15 et 55 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2'**.

[0062] La teneur en fonction (méth)acrylate est exprimée en mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**, **A1**, **A1'**, **A2** ou **A2'**.

[0063] Les organopolysiloxanes **A1**, **A1'**, **A2** et **A2'** peuvent être tels que décrits ci-dessus pour l'organopolysiloxane **A**.

- 5 **[0064]** La combinaison de deux organopolysiloxanes **A1** et **A2**, ou **A1'** et **A2'**, ayant une teneur molaire en acrylate différent permet de moduler l'adhérence du revêtement obtenu après réticulation, face à un adhésif. En effet, il est possible de moduler l'adhérence du revêtement obtenu après réticulation, face à un adhésif, selon l'application souhaitée en ajustant la quantité d'organopolysiloxane **A2** ou
- 10 **A2'** dans la composition silicone **X**.

[0065] La composition silicone **X** peut comprendre entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2** ou **A2'**, de préférence entre 1 et 8% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X** réticulable par irradiation.

[0066] Ainsi, la composition silicone **X** peut comprendre :

- 15 - entre 25 et 74,9% en poids d'organopolysiloxane **A1** ou **A1'**, de préférence entre 25 et 65% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X** réticulable par irradiation, et
- entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2** ou **A2'**, de préférence entre 1 et 8% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X** réticulable
- 20 par irradiation.

[0067] La proportion d'organopolysiloxane **A2** ou **A2'** par rapport à l'organopolysiloxane **A1** ou **A1'** peut être exprimée par un ratio massique **A2** :**A1** ou **A2'** :**A1'**. De préférence, ce ratio est compris entre 1 :65 et 1 :2, de préférence entre 1 :50 et 1 :3, et encore plus préférentiellement entre 1 :40 et 1 : 5.

- 25 **[0068]** Résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH

[0069] La résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH permet de moduler l'adhérence du revêtement obtenu après réticulation, face à un adhésif. La résine organopolysiloxane **B** permet également d'obtenir un revêtement dont le profil de décollement est « lisse », c'est-à-dire dont les forces de décollement

restent stables pendant toute l'étape de délamination du complexe (séparation entre l'adhésif et le liner silicone).

[0070] Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** réticulable par irradiation comprend entre 25 et 60% en poids de résine **B**, de préférence entre 25 et 50% en poids.

[0071] La résine organopolysiloxane **B** est un oligomère ou polymère organopolysiloxane ramifié bien connu et disponible dans le commerce. La résine comporte au moins un motif T et/ou au moins un motif Q. Elle comporte également au moins une fonction OH liée à un atome de silicium dans sa structure, elle comporte donc des groupes Si-OH.

[0072] Les fonctions OH peuvent être portées par des motifs T et/ou Q. Ainsi, les résines organopolysiloxane **B** utiles dans la présente invention peuvent comporter des motifs T(OH) et/ou des motifs Q(OH), avec $T(OH) = (OH)R^4SiO_{2/2}$ et $Q(OH) = (OH)SiO_{3/2}$, le groupe R^4 étant choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés en C1 - C6, les groupes alcényles en C2 - C4, le groupe phényle, et le groupe trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple comme groupe R^4 alkyles, les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle. De préférence, le groupe R^4 est un radical méthyle.

[0073] Comme exemples de résines organopolysiloxane **B**, on peut citer les résines MDT, les résines DT et les résines MQ.

[0074] Les résines MDT comprennent des motifs $M = (R^4)_3SiO_{1/2}$, $D = (R^4)_2SiO_{2/2}$, et $T = R^4SiO_{3/2}$, et une partie des motifs T comprennent des groupes OH. Ainsi les résines MDT comprennent également des motifs $T(OH) = (OH)R^4SiO_{2/2}$. Dans ces formules, les groupes R^4 sont tels que décrits ci-dessus.

[0075] Les résines DT comprennent des motifs $D = (R^4)_2SiO_{2/2}$, et $T = R^4SiO_{3/2}$, et une partie des motifs T comprennent des groupes OH. Ainsi les résines DT comprennent également des motifs $T(OH) = (OH)R^4SiO_{2/2}$. Dans ces formules, les groupes R^4 sont tels que décrits ci-dessus.

[0076] Les résines MQ comprennent des motifs $M = (R^4)_3SiO_{1/2}$, et $Q = SiO_{4/2}$, et une partie des motifs Q comprennent des groupes OH. Ainsi les résines MQ

comprennent également des motifs $Q(OH) = (OH)SiO_{3/2}$. Dans ces formules, les groupes R^4 sont tels que décrits ci-dessus.

[0077] Selon un mode de réalisation préféré, les groupes R^4 sont choisis indépendamment les uns des autres parmi les groupes alkyles linéaires ou
5 ramifiés en C1 - C6, et le groupe trifluoro-3,3,3 propyle.

[0078] De préférence, la résine **B** est une résine MDT ou MQ.

[0079] Lorsque des résines à motif Q sont utilisées, elles peuvent avoir un ratio molaire $M/(T+Q)$ compris entre 0,5 et 1,5, de préférence compris entre 0,7 et 1,2.

[0080] La teneur en fonction OH de la résine **B** peut être comprise entre 0,2 et 5%
10 en poids. Selon un mode de réalisation, la teneur en fonction OH est d'au moins 0,5% en poids. De préférence, la teneur en fonction OH est comprise entre 0,5 et 5% en poids, préférentiellement entre 0,6 et 4,5% en poids, et plus préférentiellement entre 0,7 et 4% en poids. La teneur en fonction OH est exprimée en poids de fonctions OH par rapport au poids total de la résine **B**.

15 **[0081]** La résine **B** a généralement une masse moléculaire moyenne comprise entre 500 et 10000 g/mol, de préférence entre 1000 et 6000 g/mol.

[0082] La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut comprendre une seule résine **B** ou un mélange de plusieurs résines **B**.

[0083] Photoamorceur radicalaire C

20 **[0084]** La composition silicone réticulable par irradiation peut comprendre un photoamorceur radicalaire **C**. C'est notamment le cas lorsque la composition est réticulable par irradiation photonique, sous rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

[0085] Le photoamorceur radicalaire **C** libère des radicaux libres dans le milieu,
25 sous l'effet de l'absorption de l'énergie lumineuse incidente. Ces radicaux jouent le rôle d'amorceurs de polymérisation radicalaire des fonctions (méth)acryliques.

[0086] Les photoamorceurs radicalaires sont entre autres des cétones aromatiques qui après une exposition sous un rayonnement ultra-violet (UV):

- subissent une scission homolytique en position α de la fonction carbonyle avec

formation de deux fragments radicalaires, dont l'un est un radical benzoyle (photoamorceurs de type I), ou

- forment des radicaux libres lorsqu'ils sont promus dans leurs états excités par arrachement d'hydrogène d'une molécule donneur d'hydrogène (plus communément désigné par le terme « co-amorceur ») ce qui conduit à la formation d'un radical cétyle inactif et d'un radical amorceur issu du donneur correspondant (photoamorceurs de type II).

[0087] Ces photoamorceurs sont bien connus de l'homme du métier. Comme exemple de photoamorceurs de type I on peut citer : les α -hydroxycétones, les benzoïnes éther, et les cétones α -amino aromatiques.

[0088] Comme exemple de photoamorceurs de type II on peut citer l'isopropylthioxanthone (ITX), la benzophénone et la camphorquinone (CQ). Comme exemple de co-amorceur on peut citer: le phényltétrazoéthiol, le tris(triméthylsilyl)silane et les aminés aromatiques telles que l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB)

[0089] Des exemples de photoamorceurs sont par exemples décrits dans les brevets FR2632960, EP0940422-B1, EP0979851-B1, EP1544232-B1, et EP1411095A2. Le photoamorceur classiquement utilisé est l'Irgacure® 1173 (anciennement Darocur® 1173) de BASF.

[0090] A titre d'exemples de photoamorceurs radicalaires **C**, on citera notamment les produits suivants : 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-méthylpropio-phénone ; 2-phénylacétophénone ; anthrone ; 4,4'-diméthoxybenzoïne ; phénanthrènequinone ; 2-éthylanthraquinone ; 2-méthylanthraquinone ; 2-éthylanthraquinone ; 1,8-dihydroxyanthraquinone ; dibenzoyl-peroxyde ; 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; benzoïne ; 2-hydroxy-2-méthylpropio-phénone ; benzaldéhyde ; 4-

(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl)cétone ; benzoylacétone ;
éthyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phényl-phosphinate et leur mélanges.

[0091] A titre d'exemples de produits commerciaux de photoamorceurs radicalaires **C** selon l'invention, on peut également citer, parmi les dérivés de
5 benzophénone, les produits Esacure[®] TZT, Speedcure[®] MBP, Omnipol[®] BP et parmi les dérivés de thioxanthone, les produits Irgacure[®] 907, Omnipol[®] TX et Genopol[®] TX-1.

[0092] Selon un mode de réalisation particulier, le photoamorceur radicalaire **C** est choisi dans le groupe constitué par la benzophénone et ses dérivés, la
10 thioxanthone et ses dérivés, l'anthraquinone et ses dérivés, les esters de benzoyle formate, la camphorquinone, le benzile, le phénanthrènequinone, les coumarines et cétocoumarines et leurs mélanges. Des exemples de ces radicalaires sont par exemple décrits dans la demande WO2017/109116.

[0093] Par dérivés de benzophénones, on désigne les benzophénones
15 substituées et les versions polymériques de benzophénone.

[0094] Par dérivés de thioxanthones, on désigne les thioxanthones substituées et par dérivés d'anthraquinones, on désigne les anthraquinones substituées, en particulier les acides anthraquinone sulfoniques et les anthraquinones acrylamido-substituées.

20 **[0095]** Parmi les esters de benzoyle formate, on peut citer le méthyl benzoylformate, éventuellement bifonctionnel.

[0096] Des exemples efficaces de photoamorceurs radicalaires **C** sont également décrits dans la demande de brevet EP0007508. Selon un mode de réalisation, le photoamorceur radicalaire **C** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés
25 (noms chimiques en anglais): 2,2-diméthyl-propionyldiphenyl- phosphine oxide, 2,2-diméthyl-heptanoyl-diphenylphosphine oxide, 2,2-diméthyl-octanoyl-diphenylphosphine oxide, 2,2- diméthyl-nonanoyl-diphenylphosphine oxide, méthyl 2,2- diméthyl-octanoyl-phenylphosphinate, 2-méthyl-2-éthyl hexanoyl-diphenylphosphine oxide, 1-méthyl-1-cyclohexanecarbonyl-diphenylphosphine
30 oxide, 2,6-diméthylbenzoyl-diphenylphosphine oxide, 2,6-diméthoxybenzoyl-

diphenylphosphine oxide, 2,6-dichlorobenzoyl-diphenylphosphine oxide, methyl 2,6 dimethoxybenzoyl-phenylphosphinate, 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide, methyl 2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphinate, 2,3,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide, 2,3,5,6-tetramethylbenzoyl-
 5 diphenylphosphine oxide, 2,4,6-trimethoxybenzoyl-diphenylphosphine oxide, 2,4,6-trichlorobenzoyldiphenylphosphine oxide, 2-chloro-6-methyl-thio-benzoyl-diphenylphosphine oxide, methyl-2,4,6-trimethyl-benzoyl-naphthylphosphinate, 1 ,3-dimethoxynaphthalene-2-carbonyl-diphenylphosphine oxide et 2,8-dimethoxynaphthalene- 1-carbonyl-diphenylphosphine oxide,

10 **[0097]** Selon un mode particulièrement préféré, le photoamorceur radicalaire **C** est l'éthyl(2,4,6-triméthylbenzoyl) phénylphosphinate (N° CAS 84434-11-7).

[0098] De préférence, la quantité efficace de photoamorceur radicalaire **C** est comprise entre 0,1 % et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition silicone **X** réticulable par irradiation, ou de l'organopolysiloxane
 15 fonctionnalisé **A**, et de préférence comprise entre 0,1 et 10% en poids, et encore plus préférentiellement entre 0,1 % et 5 % en poids.

[0099] Composé organique D

[0100] La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut comprendre un composé organique **D** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate.

20 **[0101]** La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut comprendre un composé organique **D** ou plusieurs composés organiques **D** différents.

[0102] La présence du composés organique **D** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate permet d'obtenir, après réticulation de la composition silicone **X**, un revêtement ayant des forces de décollement, face à un adhésif, qui sont stables
 25 au vieillissement.

[0103] Avantageusement, la composition silicone **X** réticulable par irradiation comprend entre 0,1 et 30% en poids de composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate, de préférence entre 1 et 25% en poids, et préférentiellement entre 3 et 22% en poids.

[0104] Par composé organique **D** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate, on entend tout composé comprenant une ou plusieurs fonctions (méth)acrylates. Selon un mode de réalisation, le composé organique **D** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate ne comprend pas de structure
5 siloxane.

[0105] Conviennt notamment comme composés organiques **D** comprenant une fonction (méth)acrylate, les composés (méth)acrylates époxydés, (méth)acryloglycéropolyesters, (méth)acrylo-urétanes, (méth)acrylopolyéthers, (méth)acrylopolyesters, et (méth)acrylo-acryliques. Sont plus particulièrement
10 préférés le triacrylate de triméthylolpropane, le diacrylate de tripropylène glycol, l'hexanediol diacrylate et le tétraacrylate de pentaérythritol.

[0106] A titre d'exemple de composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate, on peut citer (noms chimiques en anglais): ethylhexyl acrylate, stearyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, lauryl acrylate, isodecyl acrylate, 2(2-
15 ethoxyethoxy)ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, isooctyl acrylate, tridecyl acrylate, isobornyl acrylate, caprolactone acrylate, alkoxylated phenol acrylates, 1,3-butylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, alkoxylated hexanediol diacrylates,
20 trimethylolpropane triacrylate, ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, propoxylated glycerol triacrylate, pentarythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, di-trimethylolpropane tetraacrylate, et di-pentaerythritol pentaacrylate.

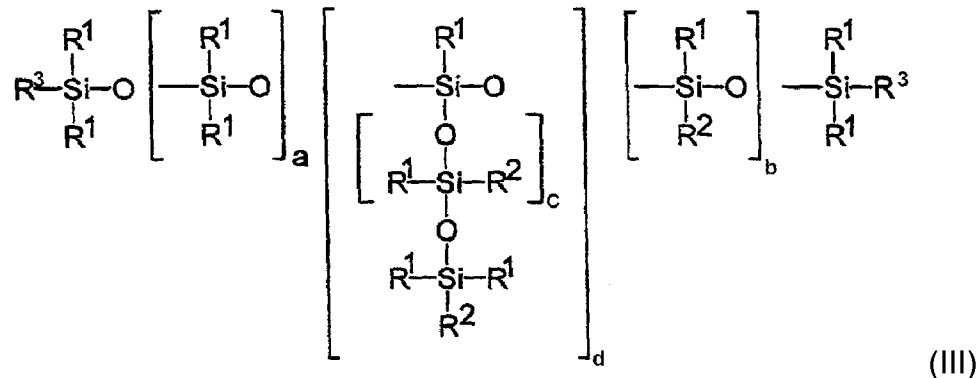
[0107] Autres additifs

[0108] La composition silicone **X** réticulable par irradiation peut également
25 comprendre d'autres additifs tels que les inhibiteurs de polymérisation, les charges, les virucides, les bactéricides, les additifs anti-abrasion, et les pigments (organiques ou minéraux).

Parmi les inhibiteurs de polymérisation, on peut citer les phénols, l'hydroquinone, le 4-OMe-phénol, le 2, 4, 6-tritertiary-butyl phénol (BHT), la phénothiazine, et les
30 radicaux nitroxytes tel que le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO).

[0109] Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** réticulable par irradiation comprend :

- a. au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ; ledit organopolysiloxane **A** répondant à la formule (III) suivante :



formule dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, un groupe aryle ou aralkyle en C_6 à C_{12} , lesdits groupes alkyle et aryle pouvant être éventuellement substitués, de préférence par des atomes d'halogène, ou un groupe $-\text{OR}^5$ avec R^5 étant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun soit un groupe R^1 soit un groupe monovalent de formule $\text{Z} = -\text{y}(\text{Y}')_n$ dans laquelle :
 - y représente un groupe polyvalent alkylène ou hétéroalkylène en $\text{C}1\text{-C}18$, lesdits groupes alkylène et hétéroalkylène pouvant être linéaires ou ramifiés, et pouvant éventuellement être entrecoupés par un ou plusieurs groupes cycloalkylène, et éventuellement être prolongés par des radicaux bivalents oxyalkylène ou polyoxyalkylène en $\text{C}1$ à $\text{C}4$, lesdits groupes alkylène, hétéroalkylène, oxyalkylène et polyoxyalkylène pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy,
 - Y' représente un groupe monovalent alcénylcarbonyloxy, et
 - n est égal à 1, 2 ou 3, et
- avec $a = 0$ à 500, $b = 0$ à 500, $c = 0$ à 500, $d = 0$ à 500 et $a+b+c+d = 0$ à 500, et

- la condition qu'au moins un symbole R^2 ou R^3 représente le groupe monovalent de formule Z, de préférence, au moins deux symboles R^2 ou R^3 représentent un groupe monovalent de formule Z ;
- b. au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH; et
- c. optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**.

[0110] Prémélange pour composition silicone

[0111] Il est possible de préparer la composition silicone **X** réticulable par irradiation en mélangeant les différents composants.

- 10 **[0112]** Néanmoins, lorsque la composition silicone **X** réticulable par irradiation comprend un composé organique **D** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate, il est également possible de préparer la composition silicone **X** réticulable par irradiation en utilisant un prémélange comprenant :

- a. entre 20 et 40% en poids d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ;
- b. entre 30 et 50% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH; et
- c. entre 10 et 30% en poids d'un composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate.

- 20 **[0113]** Ce prémélange peut alors être dilué dans l'organopolysiloxane **A** pour former la composition silicone **X** réticulable par irradiation. Ce prémélange peut avoir une viscosité comprise entre 500 et 2000 mPa.s, ce qui permet de facilement le diluer dans l'organopolysiloxane **A**. Cela permet de former aisément une composition silicone **X** réticulable par irradiation ayant une viscosité compatible avec les outils d'enduction. Avec ce prémélange, il est également possible de moduler facilement la concentration en résine organopolysiloxane **B** dans la composition silicone **X** réticulable par irradiation, et donc de moduler facilement l'adhérence du revêtement obtenu après réticulation, face à un adhésif.

[0114] Ce prémélange permet également d'obtenir des compositions silicones ayant une meilleure homogénéité, ce qui est important lors de l'utilisation sur des dispositifs d'enduction comportant des cylindres fonctionnant à très grande vitesse.

[0115] Un objet de la présente invention est donc un prémélange pour
5 composition silicone comprenant :

- a. entre 20 et 40% en poids d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ;
- b. entre 30 et 50% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH; et
- 10 c. entre 10 et 30% en poids d'un composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate.

[0116] Les composés **A**, **B** et **D** sont tels que décrits ci-dessus pour la composition silicone **X** réticulable par irradiation.

[0117] Composition silicone **X1** ou **X1'** réticulable par irradiation

15 **[0118]** La présente invention a également pour objet une composition silicone **X1** réticulable par irradiation comprenant :

- a. 1) au moins un organopolysiloxane **A1** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1**, de
20 préférence comprise entre 35 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1**;
- a. 2) au moins un organopolysiloxane **A2** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate inférieure à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**, de préférence comprise entre 1 et 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**, et encore plus
25 préférentiellement comprise entre 15 et 25 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**;
- b. au moins une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH, et
- c. optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**.

[0119] La présente invention a également pour objet une composition silicone **X1'** réticulable par irradiation comprenant :

- 5 a. 1) au moins un organopolysiloxane **A1'** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1'**, de préférence comprise entre 65 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1'**;
- 10 a. 2) au moins un organopolysiloxane **A2'** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate inférieure à 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2'**, de préférence comprise entre 1 et 60 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2'**, et encore plus préférentiellement comprise entre 15 et 55 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2'**;
- b. au moins une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH, et
- 15 c. optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**.

[0120] Ces compositions silicones **X1** et **X1'** réticulables par irradiation peuvent comprendre entre 0,5 et 60% en poids de résine **B**, de préférence entre 10 et 50% en poids.

20 **[0121]** Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X1** réticulable par irradiation comprend entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2**, de préférence entre 2 et 8% en poids.

[0122] La composition silicone **X1** peut comprendre :

- 25 - entre 25 et 74,9% en poids d'organopolysiloxane **A1**, de préférence entre 25 et 65% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X1** réticulable par irradiation et
- entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2**, de préférence entre 1 et 8% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X1** réticulable par irradiation.

[0123] Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X1'** réticulable par irradiation comprend entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2'**, de préférence entre 2 et 8% en poids.

[0124] La composition silicone **X1'** peut comprendre :

- 5 - entre 25 et 74,9% en poids d'organopolysiloxane **A1'**, de préférence entre 25 et 65% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X1'** réticulable par irradiation et
- entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2'**, de préférence entre 1 et 8% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X1'** réticulable par irradiation.

[0125] La proportion d'organopolysiloxane **A2** ou **A2'** par rapport à l'organopolysiloxane **A1** ou **A1'** peut être exprimée par un ratio massique **A2 :A1** ou **A2' :A1'**. De préférence, ce ratio est compris entre 1 :65 et 1 :2, de préférence entre 1 :50 et 1 :3, et encore plus préférentiellement entre 1 :40 et 1 : 5.

- 15 **[0126]** Ces compositions silicones **X1** et **X1'** réticulables par irradiation peuvent également comprendre en outre un composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate.

[0127] Les composés **A1**, **A1'**, **A2**, **A2'**, **B**, **C** et **D** sont tels que décrits ci-dessus pour la composition silicone **X** réticulable par irradiation.

- 20 **[0128]** Ces compositions silicones **X1** et **X1'** réticulables par irradiation peuvent également être utilisée pour les mêmes applications que celles décrites ci-dessous pour la composition silicone **X** réticulable par irradiation.

- [0129]** La combinaison de deux organopolysiloxanes **A1** et **A2**, ou **A1'** et **A2'**, ayant une teneur molaire en acrylate différent permet de moduler l'adhérence du revêtement obtenu après réticulation. En effet, il est possible de moduler l'adhérence du revêtement obtenu après réticulation selon l'application souhaitée en ajustant la quantité d'organopolysiloxane **A2** ou **A2'** dans les compositions silicones **X1** ou **X1'**.

[0130] Applications

[0131] L'invention concerne également l'utilisation de la composition silicone **X** réticulable par irradiation pour la préparation d'élastomères silicones. Ces élastomères silicones peuvent avoir des propriétés anti-adhérentes face à des adhésifs.

- 5 **[0132]** L'invention concerne également un procédé de préparation d'élastomères silicones, comprenant une étape de réticulation d'une composition silicone **X** réticulable par irradiation.

[0133] Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, l'étape de réticulation est effectuée sous air ou sous atmosphère inerte. De préférence, cette
10 étape de réticulation est effectuée sous atmosphère inerte.

[0134] Selon un mode de réalisation, l'étape de réticulation du procédé selon l'invention est effectuée par rayonnement UV de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, de préférence sous atmosphère inerte.

[0135] Selon un autre mode de réalisation, l'étape de réticulation du procédé
15 selon l'invention est effectuée par exposition à un faisceau d'électrons (electron beam) ou à des rayons gamma.

[0136] Le rayonnement UV peut être émis par des lampes à vapeur de mercure dopées ou non dont le spectre d'émission s'étend de 200 nm à 450 nm. Des sources lumineuses telles que des diodes électroluminescentes, plus connues
20 sous l'acronyme « LED » (Light-Emitting Diodes) qui délivrent une lumière UV ou visible ponctuelle peuvent aussi être employées.

[0137] Selon un mode préféré de l'invention, le rayonnement est de la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 400 nanomètres. Selon un mode préféré de l'invention, le rayonnement est de la lumière ultraviolette de longueur
25 d'onde supérieure à 200 nanomètres.

[0138] Selon un mode de réalisation avantageux, des lampes UV LED sont utilisées (émissions d'UV à 365, 375, 385 et/ou 395 nm).

[0139] Une dose de rayons ultraviolets située dans l'intervalle allant d'environ 0,1 à environ 0,5 joule est généralement suffisante pour induire la réticulation.

[0140] 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.

- 5 **[0141]** Selon un mode de réalisation, l'étape de réticulation est effectuée à une température comprise entre 10°C et 50°C, de préférence entre 15°C et 35°C.

[0142] Bien entendu, on peut régler la vitesse 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.

- 10 **[0143]** L'invention concerne également un procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition silicone **X** réticulable par irradiation sur un support, et

- réticulation de ladite composition par irradiation électronique ou photonique, de
- 15 préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

- [0144]** La composition **X** selon l'invention sans solvant, c'est-à-dire non diluée, peut-être appliquée à l'aide de dispositifs aptes à déposer, d'une façon uniforme,
- 20 de faibles quantités de liquides. On peut utiliser à cet effet par exemple le dispositif nommé "Helio glissant" comportant en particulier deux cylindres superposés : le rôle du cylindre placé le plus bas, plongeant dans le bac d'enduction où se trouvent les compositions, est d'imprégner en une couche très mince le cylindre placé le plus haut, le rôle de ce dernier est alors de déposer sur
- 25 le papier les quantités désirées des compositions dont il est imprégné, un tel dosage est obtenu par réglage de la vitesse respective des deux cylindres qui tournent en sens inverse l'un de l'autre.

- [0145]** On peut effectuer la réticulation, qui se traduit par un durcissement de la composition silicone **X**, de manière continue en faisant passer le support revêtu de
- 30 la composition à travers un équipement d'irradiation qui est conçu pour assurer au support revêtu un temps de séjour suffisant pour achever le durcissement du

revêtement. De préférence, le durcissement est effectué en présence de la plus petite concentration d'oxygène possible, classiquement à une concentration d'oxygène de moins de 100 ppm, et de préférence de moins de 50 ppm. On effectue généralement le durcissement dans une atmosphère inerte, par exemple d'azote ou d'argon. Le temps d'exposition nécessaire pour durcir la composition silicone **X** varie avec des facteurs comme :

- la formulation particulière utilisée, le type et la longueur d'onde du rayonnement,
- le débit de dose, le flux énergétique,
- la concentration de photoamorceur radicalaire, et
- 10 - l'atmosphère et l'épaisseur du revêtement.

Ces paramètres sont bien connus de l'homme de l'art qui saura les adapter.

[0146] Les quantités de composition **X** déposée sur les supports sont variables et s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m² de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés anti-adhérentes recherchées. Elles sont le plus souvent comprises entre 0,5 et 1,5 g/m² pour des supports non poreux.

[0147] Ce procédé est particulièrement adapté pour préparer un revêtement silicone anti-adhérent sur un support 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.

[0148] Les supports souples revêtus d'un revêtement silicone anti-adhérent peuvent être par exemple:

- un papier ou un film polymère du type polyoléfine (polychlorure de vinyle (PVC), PolyPropylène ou Polyéthylène) ou de type polyester (PolyEthylèneTéréphtalate ou PET),
- 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 ;
- 30 - ou un film polymère de protection de la face adhésive d'un élément autocollant ou adhésif sensible à la pression.

[0149] Ces revêtements sont particulièrement adaptés pour leur utilisation dans le domaine de l'anti-adhérence.

[0150] L'invention concerne également un support revêtu susceptible d'être obtenu selon le procédé décrit ci-dessus. Comme indiqué ci-dessus, le support
5 peut être un support souple en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphthalate, en polyuréthane ou en fibres de verre non tissés.

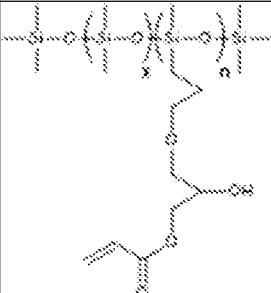
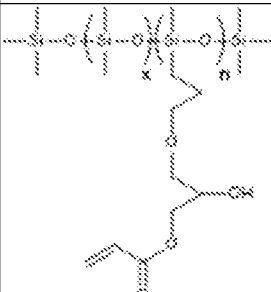
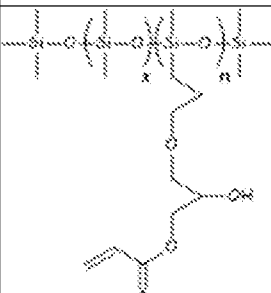
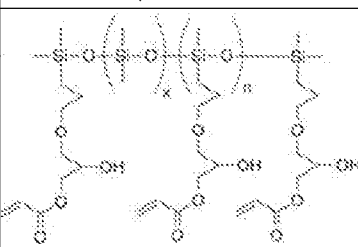
[0151] Les supports revêtus ont un caractère anti-adhérent, hydrofugeant, ou permettant des propriétés de surface améliorées tels que le glissant, la résistance
10 au tâchage ou la douceur.

[0152] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un support au moins partiellement revêtu d'un revêtement anti-adhérent selon l'invention et tel que défini ci-dessus dans le domaine des étiquettes autoadhésives, des bandes incluant les enveloppes, des arts graphiques, des soins médicaux et hygiène.

15 Exemples

[0153] Dans les exemples ci-après, différents organopolysiloxanes **A**, résines **B**, photoamorceur radicalaire **C** et composés organiques **D** ont été utilisés pour préparer des compositions silicone **X** réticulables par irradiation selon l'invention. Leurs structures sont indiquées dans les tableaux ci-dessous. Sauf mention
20 contraire, dans tout le présent document, les % sont exprimés en % en poids.

[0154] Organopolysiloxanes A**[0155] [Tableau 1]**

Composé	Formule	teneur en acrylate (mmol/100 g organopolysiloxane)
A1		90
A2		20
A3		200
A4		55

[0156] Résine organopolysiloxane B comprenant des groupes Si-OH

- B1 : résine MQ avec une partie des motifs Q comprenant des groupes OH, avec
- 5 une teneur en fonction OH de 2% en poids et une masse molaire moyenne de 5500 g/mol

B2 : résine MQ avec une partie des motifs Q comprenant des groupes OH, avec une teneur en fonction OH de 3% en poids et une masse molaire moyenne de 6000 g/mol

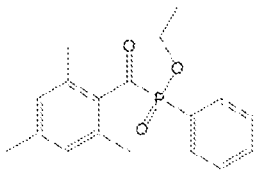
B3 : résine MQ avec une partie des motifs Q comprenant des groupes OH, avec
5 une teneur en fonction OH de 1,6% en poids et un ratio M/Q de 1,1

B4 : résine MDT avec une partie des motifs T comprenant des groupes OH, avec une teneur en fonction OH de 0,8% en poids et une masse molaire moyenne comprise entre 1000 et 6000 g/mol.

[0157] Photoamorceurs radicalaires **C** de formule suivante

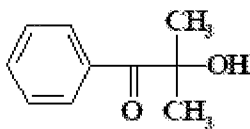
10 C1 :

[Chem. 3]



C2 :

[Chem. 4]



15

[0158] Composé organique **D**

D1 : hexanediol diacrylate

D2 : tripropylene glycol diacrylate

D3 : Trimethylolpropane triacrylate

20 **[0159]** Les compositions sont préparées de la façon suivante :

Les résines étant diluées dans des solvants organiques, de type toluène, un échange de solvant avec l'organopolysiloxane A1 est tout d'abord effectué. Le solvant organique est ensuite évaporé, puis les autres composants sont ajoutés.

[0160] Lorsque la composition comprend un composé organique D, un
25 prémélange selon l'invention est préparé. Les résines étant diluées dans des solvants organiques, de type toluène, un échange de solvant avec le composé organique D est tout d'abord effectué. Le solvant organique est ensuite évaporé et

le mélange est dilué dans l'organopolysiloxane A1 pour former le prémélange. Les autres composants sont ensuite ajoutés au prémélange pour former la composition.

[0161] Les compositions testées sont présentées dans les tableaux 2 et 3

5 **[0162]** [Tableau 2]

Composé	Ex. Comp.1	Ex. Comp 2	Ex. Comp 3	Ex. 1	Ex.2	Ex.3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
A1	98		90,5	69	69	61	62	62	62
A2									
A3		98					5	5	5
B1				29		29	25		
B2					29				
B3								25	
B4									25
C1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
C2									
D1			7,5				6	6	6
D2						8			

[0163] [Tableau 3]

Composé	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16
A1	27	34	41	48	31	54	33	51	30	16,1
A2	8	8	8	8	8	2	2	5	5	
A3										15,3
A4										28,5
B1	44	39	34	29,5	42	29	44	29	44	26,5
B2										
B3										
B4										
C1	2	2	2	2		2	2	2	2	1,1
C2					1					
D1	19	17	15	12,5	18	13	19	13	19	11,3
D2										
D3										1,4

[0164] Tests effectués sur les supports enduits de revêtements silicones anti-adhérents

- [0165]** Des essais d'enduction sur pilote suivis de tests de release coating ont été réalisés. Pour ce faire, les formulations ci-dessus sont enduites à l'aide d'un pilote d'enduction. La vitesse machine est 100 m/min avec une puissance de lampe fixée à 150W/cm. Le support enduit est du PP sur lequel est déposée une couche de silicone acrylate de 0,9 g/m² +/- 0,1 g/m². Ce dépôt est contrôlé par mesure XRF. En sortie machine, les tests réalisés sont le smear, le rub-off.
- 10 **[0166] Dépôt :** Contrôle du dépôt silicone enduit sur la surface par analyse par Fluorescence X du silicium (Lab-X 3000 d'Oxford). Un tube à rayon X excite la couche électronique des atomes de silicium, ce qui provoque une émission de rayons X proportionnelle à la quantité de silicium excité. Cette valeur ou nombre

de coups est transformée par calcul (en utilisant la droite d'étalonnage) en quantité de silicone.

[0167] Smear : Contrôle qualitatif de la polymérisation de surface par la méthode de la trace au doigt qui consiste à :

- 5 - Disposer de l'échantillon de support enduit de silicone à contrôler sur une surface plane et rigide ;
- Faire une trace avec le bout du doigt en appuyant modérément mais nettement ; et
- Examiner à l'œil la trace ainsi faite, de préférence en lumière rasante. On
- 10 peut voir ainsi la présence d'une trace même très légère par la différence de brillance de la surface.

L'appréciation est qualitative. On quantifie le « Smear » avec les notations suivantes :

- A : très bon, pas de trace au doigt
- 15 B : un peu moins bon, trace à peine visible
- C : trace nette
- D : trace très nette et aspect huileux de la surface, produit à peine polymérisé.
- soit une note de A à D, du meilleur résultat au plus mauvais.

[0168] Rub-off : Contrôle de l'aptitude du silicone à adhérer sur le support flexible

20 par gommage en aller-retour au doigt qui consiste à :

Disposer l'échantillon de support enduit de silicone à contrôler sur une surface plane et rigide, la silicone étant sur la face supérieure ;

Faire 10 Aller et Retour avec le bout du doigt (sur une longueur de 10 cm environ) en appuyant modérément mais nettement ;

- 25 Examiner à l'œil l'apparition du gommage. Le gommage correspond à l'apparition d'une fine poudre blanche ou des petites boulettes qui roulent sous le doigt.

L'appréciation est qualitative. On quantifie le gommage avec les notations suivantes :

- 10 : très bon, pas d'apparition de gommage au bout de 10 A-R
- 30 1 : très mauvais, gommage dès le premier aller
- La note correspond au nombre d'aller-retour (de 1 à 10) à partir duquel un

gommage apparaît.

Soit une note de 1 à 10, du plus faible au meilleur résultat.

[0169] Préparation d'articles multicouches auto-adhésifs

- [0170]** Des supports adhésivés normés TESA7475 (acrylique) et TESA4651 (caoutchoutique) sont complexés sur le liner silicone produit ci-dessus (= support enduit d'un revêtement silicone obtenu par réticulation sous UV) afin de former un article multicouche. Des essais de tractions sont réalisés afin de déterminer les forces de décollement avant et après vieillissement ainsi que les valeurs d'adhésion subséquente. Ces tests sont décrits ci-après.

10 [0171] Test effectué sur les articles multicouches obtenus

- [0172] Adhésion subséquente ou « Subsequent adhesion » (ou « SubAd ») :** Mesure de vérification de la conservation d'adhésivité des adhésifs (TESA 7475) ayant été en contact avec le revêtement silicone selon le test FINAT 11 (FTM 11) connu de l'homme du métier. Ici l'éprouvette de référence est du PET et les adhésifs sont restés en contact avec la surface silicone à tester 1 jour à 70°C. Les résultats s'expriment en % de conservation de force adhésive du ruban de référence : $CA = (Fm2/Fm1) \times 100$ en % avec :
- Fm2 = Moyenne forces décollement ruban après contact 20 h avec support siliconé ; et
- 20 Fm1 = Moyenne forces décollement ruban sans contact avec support siliconé.**
- Une adhésion au-dessus de 90% est recherchée.

- [0173] Release :** Les mesures de forces de pelage ont été effectuées avec les adhésifs normés TESA 7475 et TESA 7476. Les éprouvettes de l'article multicouche (adhésif en contact avec surface silicone) ont été conservées 1 jour à 23°C, 1 jour à 70°C et 7 jours à 40°C dans les conditions de pression requises selon le test FINAT 10, puis testées à faible vitesse de pelage selon le test FINAT 3 (FTM 3) connu de l'homme du métier (Release – Finat 3 dans les tableaux), ou à haute vitesse de pelage selon le test FINAT 4 à température ambiante (TA) ou à 40°C (Release – Finat 4).

[0174] La force de décollement s'exprime en cN/inch et se mesure à l'aide d'un dynamomètre, après mise sous pression des échantillons soit à température ambiante (23°C) soit à plus haute température pour des tests de vieillissement accéléré (en général 70°C).

- 5 **[0175] Bruit-zipping** : Perception du décollement au niveau du paramètre d'oscillation de la force: bruyante, zippée (par opposition à "lisse"). Un décollement silencieux, sans à coup, est recherché.

[0176] Les résultats des tests sont présentés dans les tableaux ci-dessous.

[0177] [Tableau 4]

Composé	Ex. Comp. 1	Ex. Comp 2	Ex. Comp. 3	Ex. 1	Ex.2
Smear	A	A	A	B	B
Rub-off	10	10	10	10	10
Adhésion subséquente (%) FINAT 11	98	100	100	100	100
Release-FINAT 3 1j-23°C (TESA 7475)	12	208	12	32	32
Release-FINAT 3 1j-70°C (TESA 7475)	14	247	13	37	42
Release-FINAT 3 7j-40°C (TESA 7475)	11	243	15	122	178
Release – FINAT 4 0,3m/min	-	207	-	32	31,9
Release– FINAT 4 10m/min	-	61	-	68	64
Release– FINAT 4 50m/min	-	15	-	40	69,15
Release– FINAT 4 150m/min	-	7	-	57	55,3
Bruit-zipping TESA 7475	-	fort craquement	-	silencieux	silencieux

[0178] Les résultats du tableau 4 montrent que les compositions selon l'invention comprenant une résine B comprenant des groupes Si-OH (ex. 1-2) sont plus stables en termes de tirage à haute vitesse et donnent de meilleurs résultats en termes de bruit-zipping que la composition comparative sans résine (ex. comp. 2).

- 5 Ces résultats montrent également que l'ajout d'une résine B comprenant des groupes Si-OH permet de moduler les forces de décollement du revêtement obtenu. En effet, on observe que les forces de décollement mesurées selon le test FINAT 3 après 1j à 23°C sont comparables pour les compositions sans résine, qu'elles comprennent ou non un composé organique comprenant une fonction
- 10 acrylate (ex. comp. 1 et 3), alors que les forces de décollement mesurées sont plus importantes pour les compositions selon l'invention comprenant une résine B comprenant des groupes Si-OH (ex. 1-2). Par ailleurs, les autres propriétés évaluées de smear, rub-off et d'adhésion subséquente restent satisfaisantes pour les compositions selon l'invention.

[0179] [Tableau 5]

Composé	Ex. Comp 2	Ex.3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6	Ex. 16
Smear	A	A	A	A	A	A
Rub-off	10	10	10	10	10	10
Adhésion subséquent e (%) FINAT 11	100	100	98	97	95	
Release-FINAT 3 1j-23°C (TESA 7475)	208	46	43	32	17	
Release-FINAT 3 1j-70°C (TESA 7475)	247	47	46	50	25	
Release-FINAT 3 7j-40°C (TESA 7475)	243	53	47	43	25	
Release - FINAT 4 0,3m/min	207	46	45	32	17	
Release - FINAT 4 (TA) 10m/min	61	53	46	44	32	104,05
Release - FINAT 4 (40°C) 10m/min						104,7
Release - FINAT 4 50m/min	15	36	31	36	35	
Release - FINAT 4 150m/min	7	24	23	28	28	
Bruit-zipping fort TESA 7475 craquement		silencieux	silencieux	silencieux	silencieux	silencieux

[0180] Les résultats du tableau 5 montrent que les compositions selon l'invention comprenant une résine B et un composé organique D comprenant une fonction acrylate permettent d'obtenir des revêtements ayant des forces de décollement

stables au vieillissement (exemples 3 à 6 et 16). De plus, les compositions selon l'invention sont plus stables en termes de tirage à haute vitesse et donnent de meilleurs résultats en termes de bruit-zipping que la composition comparative sans résine (ex. comp. 2). Par ailleurs, il est également possible de moduler des forces de décollement du revêtement obtenu en fonction des résines utilisées (exemples 4 à 6). Ces résultats montrent également qu'il est possible d'utiliser plusieurs organopolysiloxanes **A** ayant des teneurs en acrylate différentes.

[0181] [Tableau 6]

Composé	Ex. Comp.1	Ex. Comp 2	Ex. 7	Ex. 8	Ex. 9	Ex. 10	Ex. 11
Smear	A	A	A	A	A	A	A
Rub-off	10	10	10	10	10	10	10
Adhésion subséquente (%)	98	100	100	100	100	100	90
Release-FINAT 3 1j-23°C (TESA 7475)	12	208	87	58	47	36	85
Release-FINAT 3 1j-70°C (TESA 7475)	14	247	90	64	51	38	-
Release-FINAT 3 7j-40°C (TESA 7475)	11	243	99	64	51	37	-
Release-FINAT 3 1j-23°C (TESA 7476)	30	123	188	125	104	77	-
Release-FINAT 3 1j-70°C (TESA 7476)	47	161	225	186	148	119	-
Release-FINAT 3 7j-40°C (TESA 7476)	37	150	219	178	145	113	-
Release – FINAT 4 0,3m/min	-	207	87	-	-	-	-
Release – FINAT 4 10m/min	-	61	60	-	-	-	-
Release – FINAT 4 50m/min	-	15	49	-	-	-	-
Release – FINAT 4 150m/min	-	7	29	-	-	-	-
Bruit-zipping TESA 7475	-	fort craquement	silencieux	silencieux	silencieux	silencieux	-
Bruit-zipping TESA 7476	-	fort craquement	léger craquement	léger craquement	léger craquement	léger craquement	-

[0182] Les résultats du tableau 6 montrent que les compositions selon l'invention (exemples 7 à 10) permettent d'obtenir des revêtements ayant des forces de décollement aussi stables au vieillissement que les compositions sans résine

- (exemple comparatif 1-2). De plus, ces résultats montrent qu'il est possible de modifier les forces de décollement du revêtement obtenu en modifiant le taux de résine dans la composition (exemples 7 à 10), et qu'il est possible d'utiliser des photoamorceurs radicalaires **C** différents (ex. 10 et 11). Enfin, les compositions selon l'invention donnent de meilleurs résultats en termes de bruit-zipping que la composition comparative sans résine (ex. comp. 2).

[0183] [Tableau 7]

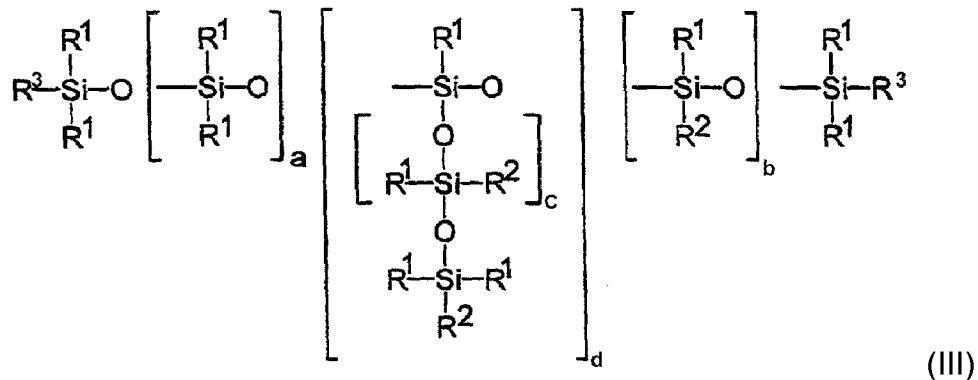
Composé	Ex. Comp.1	Ex. Comp 2	Ex. 12	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15
Smear	A	A	A	A	A	A
Rub-off	10	10	10	10	10	10
Adhésion subséquente (%)	98	100	92	97	97	95
Release-FINAT 3 1j-23°C (TESA 7475)	12	208	55	135	39	100
Release-FINAT 3 1j-70°C (TESA 7475)	14	247	55	134	45	106
Release-FINAT 3 7j-40°C (TESA 7475)	11	243	59	158	45	115
Bruit-zipping TESA 7475	-	fort craquement	silencieux	silencieux	silencieux	silencieux
Bruit-zipping TESA 7476	-	fort craquement	silencieux	léger craquement	silencieux	léger craquement

- [0184]** Les résultats du tableau 7 montrent qu'il est possible de modifier des forces de décollement du revêtement obtenu en modifiant le taux de résine dans la composition (exemples 12-13 et 14-15), et en modifiant la quantité d'acrylate ayant une faible teneur molaire en acrylate (composé A2, cf. exemples 12-13 vs. 14-15). De plus, les compositions selon l'invention donnent de meilleurs résultats en termes de zipping que la composition comparative sans résine (ex. comp. 2).

Revendications

[Revendication 1] Composition silicone **X** réticulable par irradiation comprenant :

- a. au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ; ledit organopolysiloxane **A** répondant à la formule (III) suivante :



formule dans laquelle :

- les symboles R^1 , identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C_1 à C_{18} linéaire ou ramifié, un groupe aryle ou aralkyle en C_6 à C_{12} , lesdits groupes alkyle et aryle pouvant être éventuellement substitués, de préférence par des atomes d'halogène, ou un groupe $-\text{OR}^5$ avec R^5 étant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

- les symboles R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent chacun soit un groupe R^1 soit un groupe monovalent de formule $\text{Z} = -\text{y}(\text{Y}')_n$ dans laquelle :

- y représente un groupe polyvalent alkylène ou hétéroalkylène en C_1 - C_{18} , lesdits groupes alkylène et hétéroalkylène pouvant être linéaires ou ramifiés, et pouvant éventuellement être entrecoupés par un ou plusieurs groupes cycloalkylène, et éventuellement être prolongés par des radicaux bivalents oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C_1 à C_4 , lesdits groupes alkylène, hétéroalkylène, oxyalkylène et polyoxyalkylène pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy,

- Y' représente un groupe monovalent alcénylcarbonyloxy, et

- n est égal à 1, 2 ou 3, et

- avec $a = 0$ à 500, $b = 0$ à 500, $c = 0$ à 500, $d = 0$ à 500 et $a+b+c+d = 0$ à 500,

et

- la condition qu'au moins un symbole R^2 ou R^3 représente le groupe monovalent de formule Z, de préférence, au moins deux symboles R^2 ou R^3 représentent un groupe monovalent de formule Z ;

5 b. au moins 25% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH; et

c. optionnellement, au moins un photoamorceur radicalaire **C**.

[Revendication 2] Composition silicone **X** selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est réticulable par irradiation électronique ou photonique, de
10 préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

[Revendication 3] Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane **A** a une teneur molaire
15 en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**, de préférence comprise entre 35 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A**.

[Revendication 4] Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'organopolysiloxane **A** comprend :

20 a1. au moins un organopolysiloxane **A1** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate supérieure ou égale à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1**, de préférence comprise entre 35 et 250 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A1**; et

a2. au moins un organopolysiloxane **A2** comportant au moins un groupe
25 (méth)acrylate, et ayant une teneur molaire en fonction (méth)acrylate inférieure à 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**, de préférence comprise entre 1 et 30 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**, et encore plus préférentiellement comprise entre 15 et 25 mmol/100 g d'organopolysiloxane **A2**.

[Revendication 5] Composition silicone **X** selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 0,1 et 10% en poids d'organopolysiloxane **A2**, de préférence entre 1 et 8% en poids.

5 **[Revendication 6]** Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend entre 25 et 60% en poids de résine **B**.

10 **[Revendication 7]** Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine **B** a une teneur en fonction OH comprise entre 0,2 et 5% en poids, de préférence entre 0,5 et 5% en poids, préférentiellement entre 0,6 et 4,5% en poids, et plus préférentiellement entre 0,7 et 4% en poids.

[Revendication 8] Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la résine **B** est une résine MDT ou une résine MQ.

15 **[Revendication 9]** Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un composé organique **D** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate.

20 **[Revendication 10]** Utilisation de la composition silicone **X** selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour la préparation d'élastomères silicones susceptibles d'être utilisés comme revêtement anti adhérent sur un support.

[Revendication 11] Procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition silicone **X** selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 sur un support, et
- 25 - réticulation de ladite composition par irradiation électronique ou photonique, de préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

30 **[Revendication 12]** Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le support 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.

[Revendication 13] Support revêtu susceptible d'être obtenu selon le procédé selon la revendication 11 ou 12.

5 **[Revendication 14]** Prémélange pour composition silicone comprenant :

- a. entre 20 et 40% en poids d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate ;
- b. entre 30 et 50% en poids d'une résine organopolysiloxane **B** comprenant des groupes Si-OH; et

10 c. entre 10 et 30% en poids d'un composé organique **D** comprenant une fonction (méth)acrylate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/050038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 2/50</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/16</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/20</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/42</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/06</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/10</i> (2006.01)i; <i>C09J 183/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 183/10</i> (2006.01)i 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; C08K; C09J; 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>US 2003064232 A1 (ALLEN JOHN [US] ET AL) 03 April 2003 (2003-04-03) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 32-35 page 3, paragraph 58 - page 4, paragraph 59 page 5, paragraphs 68-70, 86-90 page 6, paragraphs 95,97 page 7, paragraph 107-109 examples 2, 12, 13</td> <td>1-3,6-8,10-13 4,5,9,14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 5494979 A (EBBRECHT THOMAS [DE] ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) column 1, lines 10-15 column 9, line 28 - page 10, line 29 column 13, line 54 - column 14, line 29 examples 1, 3 table 2 column 17, lines 10-35</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X A	US 2003064232 A1 (ALLEN JOHN [US] ET AL) 03 April 2003 (2003-04-03) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 32-35 page 3, paragraph 58 - page 4, paragraph 59 page 5, paragraphs 68-70, 86-90 page 6, paragraphs 95,97 page 7, paragraph 107-109 examples 2, 12, 13	1-3,6-8,10-13 4,5,9,14	A	US 5494979 A (EBBRECHT THOMAS [DE] ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) column 1, lines 10-15 column 9, line 28 - page 10, line 29 column 13, line 54 - column 14, line 29 examples 1, 3 table 2 column 17, lines 10-35	1-14
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X A	US 2003064232 A1 (ALLEN JOHN [US] ET AL) 03 April 2003 (2003-04-03) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 32-35 page 3, paragraph 58 - page 4, paragraph 59 page 5, paragraphs 68-70, 86-90 page 6, paragraphs 95,97 page 7, paragraph 107-109 examples 2, 12, 13	1-3,6-8,10-13 4,5,9,14									
A	US 5494979 A (EBBRECHT THOMAS [DE] ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) column 1, lines 10-15 column 9, line 28 - page 10, line 29 column 13, line 54 - column 14, line 29 examples 1, 3 table 2 column 17, lines 10-35	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 28 March 2022		Date of mailing of the international search report 08 April 2022									
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Denis, Cécile Telephone No.									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2022/050038

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2020270481 A1 (OTAKE KOHEI [JP] ET AL) 27 August 2020 (2020-08-27) page 1, paragraph 1 page 1, paragraph 18 - page 2, paragraph 33 page 7, paragraph 146-147	1-14
A	EP 0940422 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 08 September 1999 (1999-09-08) page 1, paragraph 1-2 page 4, paragraph 21 - page 5, paragraph 22	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2022/050038

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2003064232	A1	03 April 2003	US	2003064232	A1	03 April 2003
				WO	03016403	A1	27 February 2003
US	5494979	A	27 February 1996	NONE			
US	2020270481	A1	27 August 2020	CN	111164177	A	15 May 2020
				EP	3689995	A1	05 August 2020
				JP	6901003	B2	14 July 2021
				JP	WO2019065398	A1	05 November 2020
				KR	20200061358	A	02 June 2020
				TW	201925409	A	01 July 2019
				US	2020270481	A1	27 August 2020
				WO	2019065398	A1	04 April 2019
EP	0940422	A1	08 September 1999	EP	0940422	A1	08 September 1999
				ES	2159977	T3	16 October 2001
				JP	H11315144	A	16 November 1999
				KR	19990046317	A	05 July 1999
				TW	460552	B	21 October 2001
				US	6211322	B1	03 April 2001

Demande internationale n°
PCT/FR2022/050038

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE					
INV.	C08F2/50	C08G77/16	C08G77/20	C08G77/42	C09D183/06
	C09D183/10	C09J183/06	C09J183/10		
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)					
C08G C08L C09D C08K C09J 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
X A	US 2003/064232 A1 (ALLEN JOHN [US] ET AL) 3 avril 2003 (2003-04-03) page 1, alinéa 1 page 2, alinéa 32-35 page 3, alinéa 58 - page 4, alinéa 59 page 5, alinéas 68-70, 86-90 page 6, alinéas 95,97 page 7, alinéa 107-109 exemples 2, 12, 13 ----- --/--				1-3, 6-8, 10-13 4, 5, 9, 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			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
28 mars 2022			08/04/2022		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale			Fonctionnaire autorisé		
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			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 5 494 979 A (EBBRECHT THOMAS [DE] ET AL) 27 février 1996 (1996-02-27) colonne 1, lignes 10-15 colonne 9, ligne 28 - page 10, ligne 29 colonne 13, ligne 54 - colonne 14, ligne 29 exemples 1, 3 tableau 2 colonne 17, lignes 10-35 -----	1-14
A	US 2020/270481 A1 (OTAKE KOHEI [JP] ET AL) 27 août 2020 (2020-08-27) page 1, alinéa 1 page 1, alinéa 18 - page 2, alinéa 33 page 7, alinéa 146-147 -----	1-14
A	EP 0 940 422 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 8 septembre 1999 (1999-09-08) page 1, alinéa 1-2 page 4, alinéa 21 - page 5, alinéa 22 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/050038

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003064232 A1	03-04-2003	US 2003064232 A1	03-04-2003
		WO 03016403 A1	27-02-2003

US 5494979 A	27-02-1996	AUCUN	

US 2020270481 A1	27-08-2020	CN 111164177 A	15-05-2020
		EP 3689995 A1	05-08-2020
		JP 6901003 B2	14-07-2021
		JP WO2019065398 A1	05-11-2020
		KR 20200061358 A	02-06-2020
		TW 201925409 A	01-07-2019
		US 2020270481 A1	27-08-2020
		WO 2019065398 A1	04-04-2019

EP 0940422 A1	08-09-1999	EP 0940422 A1	08-09-1999
		ES 2159977 T3	16-10-2001
		JP H11315144 A	16-11-1999
		KR 19990046317 A	05-07-1999
		TW 460552 B	21-10-2001
		US 6211322 B1	03-04-2001
