

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
03 octobre 2024 (03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2024/200927 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08G 77/14 (2006.01) C08K 5/09 (2006.01)  
C08G 77/20 (2006.01) C08K 5/56 (2006.01)  
C08G 77/38 (2006.01) C09D 183/10 (2006.01)

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2024/000042

(22) Date de dépôt international :

29 mars 2024 (29.03.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2303171 31 mars 2023 (31.03.2023) FR

Publiée:

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

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

(72) Inventeur : MALIVERNEY, Christian ; 4550 chemin de  
la Bigaudière, 69690 Saint Julien sur Bibost (FR).

(74) Mandataire : ORDIERA, Florian ; ELKEM SILICONES  
FRANCE SAS, 9, rue Spécia, 69190 SAINT-FONS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ORGANOPOLYSILOXANES WITH (METH)ACRYLATE FUNCTIONS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'ORGANOPOLYSILOXANES À FONCTIONS (MÉTH)ACRYLATES

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing a composition X comprising at least one organopolysiloxane A comprising at least one (meth)acrylate group, said method comprising the following steps: a) reacting at a temperature between 50°C and 130°C, preferably between 70°C and 130°C and even more preferentially between 90°C and 125°C, at least one organopolysiloxane E comprising at least one epoxy group with acrylic acid or methacrylic acid or a mixture of the two, and in the presence: - of a catalyst C which is a complex of chromium in the (III) oxidation state of the following formula (1):  $[CrL^1_3]$  (1) in which the L1 symbols, which may be identical or different, represent a  $\beta$ -diketonate anion, and - of an inhibitor for the polymerization of acrylic acid or methacrylic acid, b) devolatilizing the reaction medium obtained on conclusion of step a), c) obtaining said composition X comprising at least one organopolysiloxane A.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour la préparation d'une composition X comprenant au moins un organopolysiloxane A comportant au moins un groupe (méth)acrylate, ledit procédé comprenant les étapes suivantes: a) on fait réagir à une température entre 50 et 130°C, de préférence entre 70 et 130°C et encore plus préférentiellement entre 90 et 125°C, au moins un organopolysiloxane E comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux, et en présence: - d'un catalyseur C qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante  $[CrL^1_3]$  (1) dans laquelle les symboles L1 identiques ou différents représentent un anion P- dicétonate, et - d'un inhibiteur de polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, b) on dévolatilise le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a) c) on obtient ladite composition X comprenant au moins un organopolysiloxane A.



WO 2024/200927 A1

## **TITRE DE L'INVENTION : Procédé de préparation d'organopolysiloxanes à fonctions (méth)acrylates**

La présente invention concerne un procédé de préparation d'organopolysiloxanes à fonctions (méth)acrylates, de préférence acrylates. Pour l'ensemble du document il faut comprendre que les groupes (méth)acrylates comprennent les groupes acrylates, les groupes méthacrylates ou un mélange des deux. Ces fonctionnalités (méth)acrylates sont présentes que dans des groupements organiques liés à la chaîne polysiloxane par une liaison Si-C qui peut être présente dans la chaîne, en bout de chaîne ou les deux. Ces fonctions ester d'acide (méth)acrylique sont aptes à réagir par voie radicalaire sous activation thermique et/ou par rayonnement selon un mécanisme de polymérisation par polyaddition.

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

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

Les revêtements antiadhérents sont utiles pour de nombreuses applications où il est nécessaire de rendre non-adhérent à d'autres matériaux une surface ou un matériau qui normalement adhérerait à eux. Par exemple, les compositions silicones sont utilisées comme revêtements pour papiers antiadhérents et peuvent ainsi être associées à des éléments adhérents pouvant être facilement libérés sans perdre leurs propriétés adhérentes, ces éléments pouvant être des adhésifs sensibles à la pression pour étiquettes, stratifiés décoratifs, ruban de transfert, etc. Les revêtements antiadhérents à base de silicone appliqués sur papier, polyéthylène, polypropylène, polyester et autres supports de ce type, sont également utiles comme surfaces antiadhérentes pour des produits à usage alimentaire et notamment dans le secteur de l'emballage industriel.

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

Récemment, cet intérêt a été renforcé par l'utilisation de tels organopolysiloxanes dans différentes méthodes de fabrication additive par photopolymérisation pour obtenir un article en élastomère silicone. On peut notamment citer comme méthode, l'impression par stéréolithographie laser (SLA), l'impression 3D par traitement numérique de la lumière (DLP) et la production par interface de liquide continu (CLIP). Les articles en élastomère silicone ainsi obtenu possèdent de bonnes propriétés mécaniques.

Il est connu que de tels organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate sont obtenus industriellement par réaction entre un organopolysiloxane fonctionnalisé par des groupes époxy et de l'acide (méth)acrylique en présence d'un catalyseur à base de chrome.

Le brevet EP1276825-B1 nous enseigne notamment la préparation organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate en partant d'organopolysiloxanes ayant des fonctionnalités époxy et l'acide acrylique en présence d'acétate de chrome (III) et de deux solvants dont un alcool. Lors de la mise en œuvre de ce procédé décrit dans le brevet EP1276825B1, ces solvants sont nécessaires pour solubiliser le catalyseur d'acétate de chrome (III). De plus, le rendement et la sélectivité d'un tel procédé peuvent être améliorés. Par ailleurs, les compositions comprenant les organopolysiloxanes à une fonction acrylate obtenus selon l'enseignement de ce titre présentent une odeur désagréable gênante pour les utilisateurs de ces compositions.

Récemment, la demande de brevet WO2017187030 enseigne la préparation d'organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate à partir d'organopolysiloxanes ayant des fonctionnalités époxy, d'acide acrylique, d'acétate de chrome (III), de solvant mais en l'absence de solvant alcoolique. Cette demande de brevet WO2017187030 a montré avantageusement qu'il permet d'obtenir un rendement amélioré en organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate. De plus, ce procédé permet d'obtenir des huiles sans odeurs désagréables dans des durées compatibles avec une production industrielle. En revanche, lorsque l'on est en présence d'huiles organopolysiloxanes ayant des fonctionnalités époxy comportant un taux de fonctionnalité époxy faible, la mise en œuvre de ce procédé peut devenir complexe. On observe alors une baisse du rendement et de la sélectivité pour de tels composés. Cette baisse de réactivité s'explique notamment par la faible solubilité du catalyseur d'acétate de chrome dans de telles conditions.

Au sens de la présente demande on entend le taux de fonctionnalité époxy est mesuré en moles de fonctions epoxy par kilogrammes d'huiles polyorganosiloxane.

Pour limiter cette baisse de la réactivité, on peut préchauffer le milieu réactionnel pour favoriser la solubilisation du catalyseur ou encore introduire les réactifs à différentes étapes du procédé. Cependant, ces ajustements au niveau dudit procédé peuvent conduire à une baisse de la cinétique et ainsi à une augmentation du temps de la réaction pour former les organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate

Dans un souci d'amélioration de ce procédé, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de mettre au point un procédé de préparation d'organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate avec une cinétique et une sélectivité satisfaisante tout en s'affranchissant de l'utilisation de solvant alcoolique.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate robuste à partir d'huiles organopolysiloxanes présentant différentes longueurs de chaîne et/ou différents taux de fonctionnalité acrylate.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un système catalytique adapté au procédé de la présente invention.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'organopolysiloxanes à fonction (méth)acrylate robuste par une réaction dite « one-pot ».

Au sens de la présente invention, on entend par « one-pot », l'introduction de la totalité des réactifs dans le réacteur au temps initial de ladite réaction, appelé également  $t_0$ .

Au sens de la présente invention, on entend par pourcentage massique d'un composé A, le pourcentage en masse de cette espèce chimique A par rapport à la masse totale du mélange.

Ainsi, de manière surprenante, la Demanderesse a développé un procédé qui concerne un procédé pour la préparation d'une composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) On fait réagir à une température de 50 à 130°C, de préférence de 70 à 130°C et encore plus préférentiellement de 90 à 125°C, au moins un organopolysiloxane **E** comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des

deux, et en présence:

- d'un catalyseur **C** qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante  $[\text{Cr}(\text{L}^1)_3]$  (1)

dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  identiques ou différents représentent un anion  $\beta$ -dicétonate, et

- d'un inhibiteur de polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique,

b) On dévolatilise le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a)

c) On obtient ladite composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane **A**.

L'étape a) du procédé de préparation de la composition **X** selon l'invention est réalisée de préférence en présence d'un solvant **S** qui n'est pas un alcool.

Ainsi, de préférence, l'invention est réalisée en l'absence d'alcool et notamment en l'absence de butanol.

Au sens de la présente invention, par le terme solvant, on entend un solvant non réactif. Par conséquent le solvant **S** est différent de l'organopolysiloxane **E**, de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique.

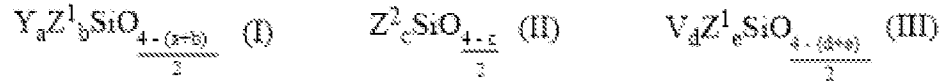
Le procédé de préparation de la composition **X** selon l'invention présente comme avantages d'obtenir un rendement et une sélectivité satisfaisante en organopolysiloxane **A**. Il est du mérite des inventeurs d'avoir identifié que la mise en œuvre du procédé en présence de complexes de  $\beta$ -dicétonate de chrome (III), comme l'acétylacétonate de chrome (III) permet d'obtenir une meilleure sélectivité en organopolysiloxane **A**. De plus, ce procédé présente l'avantage d'avoir un procédé adaptable à l'échelle industrielle pour les organopolysiloxanes **E** de différents degrés de polymérisation et/ou différents taux de fonctionnalité époxy sans avoir à adapter la mise en œuvre du procédé. Ainsi, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre «one-pot» à partir de composition **X** préparée en amont comme des prémix de composition **X** préparée par exemple la veille. Cet avantage non négligeable permet de faciliter la mise en œuvre dudit procédé à l'échelle industrielle.

Les avantages susmentionnés se justifient par l'amélioration de la solubilité du catalyseur dans le milieu réactionnel. Ainsi, ce catalyseur est parfaitement soluble dans la composition **X** et ne précipitera pas lors du stockage de composition **X** préparée en amont de la mise en œuvre dudit procédé ou lors de sa mise en œuvre.

D'autres avantages dudit procédé peuvent être cités, comme la composition **X** obtenue qui ne présente pas d'odeur désagréable. Ou encore, l'obtention d'un taux de conversion des groupes époxy supérieur à 98% en moins de six heures à l'étape a) dudit procédé.

Selon un mode préférentiel de l'invention, la durée de l'étape a) est comprise entre une et cinq heures lorsque la température de l'étape a) est comprise entre 90 et 125°C.

L'organopolysiloxane **A** obtenu par le procédé de l'invention comprend des motifs siloxyles (I), (II), et éventuellement (III) de formules suivantes:



dans lesquelles:

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

-c= 0,1,2 ou 3,

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

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

- les symboles Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent, un groupement organique monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xylyle, toluyle et phényle,

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

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

L'organopolysiloxane **E** comprend des motifs siloxyles (I) et (II) de formules suivantes:



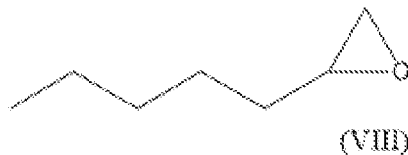
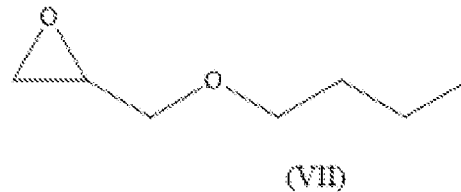
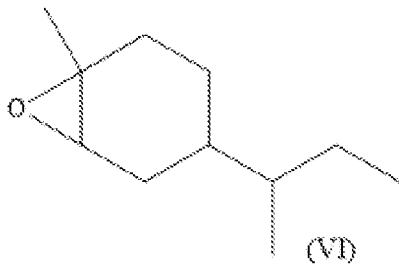
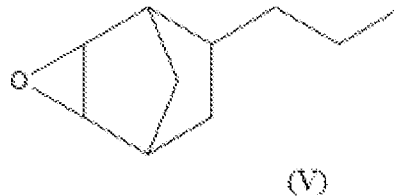
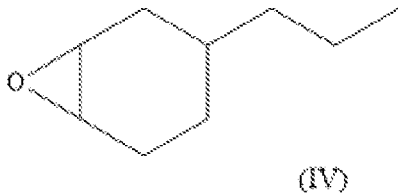
dans lesquelles:

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

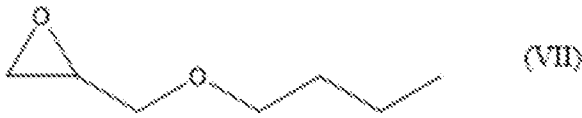
-c= 0, 1, 2 ou 3

- les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupement organique comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit groupement organique Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbones inclus, et, plus préférentiellement encore Y est choisi parmi le groupe constitué par un alkyldiglycidyléther, un époxyalkyle linéaire, ramifié ou cyclique, un époxyalcényle linéaire, ramifié ou cyclique et un glycidyl-ester d'acide carboxylique;
- les symboles Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent, un groupement organique monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3 trifluoropropyle, xylène, toluyle et phényle, et
- ledit organopolysiloxane E comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I)

De préférence, pour le motif siloxyle (I) le symbole Y est choisi parmi le groupe constitué par les groupements organiques (IV) à (VIII) de formules suivantes :



Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, dans le motif siloxyle (I) le symbole Y est le groupement organique (VII) de formule suivante :



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

De préférence l'organopolysiloxane **E** a une structure linéaire et comprend des motifs siloxyles (I) et (II) de formules suivantes :



dans lesquelles:

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

-c= 2 ou 3,

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

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

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

Lorsqu'il s'agit d'un polymère linéaire, l'organopolysiloxane **E** est essentiellement constitué de motifs siloxyles «D» choisi parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles Y<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, YZ<sup>1</sup>SiO<sub>2/2</sub> et Z<sup>2</sup>SiO<sub>2/2</sub> et de motifs siloxyles «M» choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles Y<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>, YZ<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>, Y<sub>2</sub>Z<sup>1</sup>SiO<sub>1/2</sub> et Z<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>. Les symboles Y, Z<sup>1</sup> et Z<sup>2</sup> sont tels que décrits ci-dessus.

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

L'organopolysiloxane **E** présente une viscosité dynamique à 25°C comprise entre 1 et 100 000 mPa.s, de préférence entre 10 et 50 000 mPa.s et encore plus préférentiellement entre 10 et 10 000 mPa.s, encore plus préférentiellement entre 10 et 5000 mPa.s.

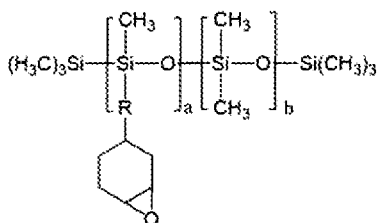
Toutes les viscosités dont il est question dans la présente demande correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite « Newtonienne », c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, avec un viscosimètre Brookfield à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Selon un mode préférentiel de l'invention, l'organopolysiloxane **E** contient par molécule de 1 à 300 motifs siloxyle (I) porteur d'au moins un groupement organique comprenant un groupe époxy. Selon un mode préférentiel de l'invention, l'organopolysiloxane **E** contient par molécules 2 à 250 motifs siloxyles (I) et plus préférentiellement l'organopolysiloxane **E** contient par molécule de 20 à 300 motifs siloxyle (I).

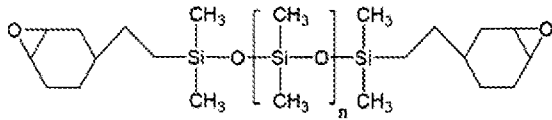
Selon un autre mode de réalisation l'organopolysiloxane **E** contient de 0,5 à 30% massique de groupements organiques Y comprenant un groupe époxy, de préférence de 1 à 20% massique et encore plus préférentiellement de 1 à 10% massique par rapport à la masse totale de l'organopolysiloxane **E**.

Selon un mode de réalisation la teneur en groupements organiques Y comprenant un groupe époxy est de 0,05 à 3 mol par kilogrammes d'organopolysiloxanes **E**, de préférence de 0,1 à 1,5 mol, préférentiellement de 0,1 à 1 mol par kilogrammes d'organopolysiloxane **E**.

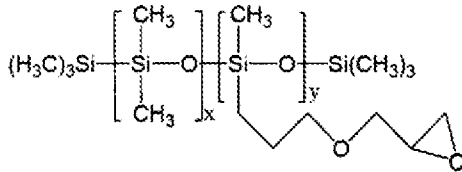
Selon un mode préférentiel de mise en œuvre du procédé selon l'invention, l'organopolysiloxane **E** est choisi parmi les composés de formules (E-I) à (E-IV) suivantes :



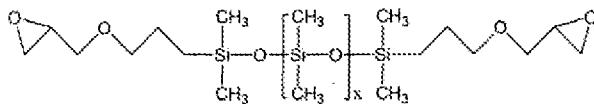
(E-I) dans laquelle R est un groupe alkyle comprenant de 2 à 5 atomes de carbone, a est compris entre 2 et 50 et préférentiellement entre 2 et 15 et b est compris entre 20 et 400.



(E-II) dans laquelle n est compris entre 0 et 250.



(E-III) dans laquelle x est compris entre 10 et 300 et y est compris entre 2 et 30, de préférence entre 2 et 15, et



(E-IV) dans laquelle x est compris entre 0 et 250.

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

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, à l'étape a) le ratio molaire **R** entre l'acide (méth)acrylique et le ou les groupes époxy portés par l'organopolysiloxane **E** est supérieur à 1,05 et de préférence est compris de 1,05 à 15, et encore plus préférentiellement est compris de 1,05 à 10.

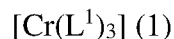
Pour rappel, dans l'ensemble du document l'acide (méth)acrylique comprend l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

Selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, à l'étape a) le ratio molaire **R** entre l'acide acrylique et le ou les groupes époxy portés par l'organopolysiloxane **E**

est supérieur à 1,05 et de préférence est compris de 1,05 à 15, et encore plus préférentiellement est compris de 1,05 à 10.

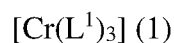
Le catalyseur **C** est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III).

Le catalyseur **C** est un complexe de chrome de formule (1) suivante :

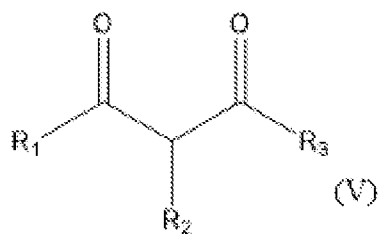


dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  sont des ligands identiques ou différents représentant un anion  $\beta$ -dicétonate.

De préférence, le catalyseur **C** est un complexe de chrome de formule (1) suivante :



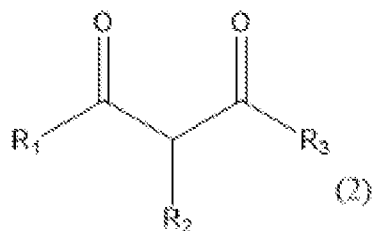
dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  sont des ligands identiques ou différents représentant un anion  $\beta$ -dicétonate représenté par la formule (V) suivante :



où  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$  identiques ou différents représentent un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , un radical hydrocarboné en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{30}$  comprenant un cycle aromatique, ou bien  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$  forment ensemble, avec les atomes auxquels ils sont liés, un monocycle constitué de 6 à 10 atomes de carbones, et

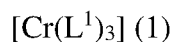
$\text{R}_2$  est un hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , ou bien  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2$  forment ensemble, avec les atomes auxquels ils sont liés, un monocycle de 5 à 10 atomes .

Selon un mode de réalisation préféré les ligands  $\text{L}^1$  identiques ou différents représentent un anion  $\beta$ -dicétonate représenté par la formule (2) suivante :



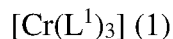
où  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_3$ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{30}$  comprenant un cycle aromatique, et  $\text{R}_2$  est un hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ .

Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur C est un complexe de chrome (III) de formule (1) suivante :

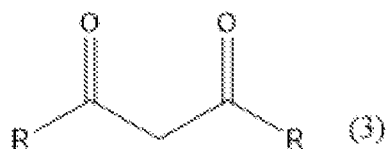


dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  sont des ligands identiques ou différents représentant un anion  $\beta$ -dicétonate comme pentanedione-2,4 ; hexanedione-2,4; heptanedione-2,4; octanedione-2,4 ; nonanedione-2,4 ; décanedione-2,4 ; undécanedione-2,4 ; dodécanedione-2,4 ; heptanedione-3,5; l'éthyl-3-pentanedione-2,4; méthyl-5-hexanedione-2,4; octanedione-2,4; octanedione-3,5; diméthyl-5,5-hexanedione-2,4; méthyl-6-heptanedione-2,4; diméthyl-2,2-nonanedione-3,5; diméthyl-2,6 heptanedione-3,5; 2-acétylcyclohexanone (Cy-acac) ; 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione (t-Bu-acac) ; 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione (F-acac) ; benzoylacétone; dibenzoyl-méthane; 3-méthyl-2,4-pentadione; 3-acétyl-pentane-2-one; 3-acétyl-2-hexanone; 3-acétyl-2-heptanone; 3-acétyl-5-méthyl-2-hexanone; stéaroylbenzoylméthane; 4-t-butyl-4'-méthoxy-dibenzoylméthane; 4,4'-diméthoxy-dibenzoylméthane, 4,4'-di-tert-butyl-dibenzoylméthane ; 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione, , une  $\beta$ -dicétonate stéaroylbenzoylméthane ou 1-phényl-3-eicosanedione.

De préférence, le catalyseur C est un complexe de chrome de formule (1) suivante :



dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  sont des ligands identiques ou différents représentant un anion  $\beta$ -dicétonate représenté par la formule (3) suivante :



où R identiques ou différents représentent un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{30}$ , ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{30}$  comprenant un cyclique aromatique

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le catalyseur C est un  $\beta$ -dicétonate de chrome au degré d'oxydation (III) choisi parmi le groupe constitué par l'acétylacétonate (pentanedionate-2,4) de chrome (III), l'hexafluoroacétylacétonate (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate (F-acac)) (III) de chrome, le 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate de chrome (III), le 3,5-heptanedionate de chrome (III), le 2,2,7-triméthyl-3,5-octanedionate de chrome (III).

Selon un autre mode de réalisation du procédé de l'invention, le  $\beta$ -dicétonate de chrome (III) peut être généré in-situ.

Selon un mode de réalisation, la concentration en catalyseur **C** exprimée en % molaire par rapport aux groupes époxy de l'organopolysiloxane **E** est comprise entre 0,05 et 1% de préférence entre 0,05 et 0,5%, plus préférentiellement entre 0,05 et 0,3% et encore plus préférentiellement entre 0,05 et 0,25%.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'utiliser une faible quantité de catalyseur.

Selon un mode de réalisation du procédé de la présente invention, ledit procédé est mis en œuvre sans solvant **S**.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le procédé est caractérisé en ce qu'à l'étape a), la composition **X** comprend en outre au moins un solvant **S** choisi parmi le groupe constitué par la méthylisobutylcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

De préférence, il n'y a pas dans le procédé selon l'invention d'autre solvant que le solvant **S** choisi parmi le groupe constitué par la méthylisobutylcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, la teneur en solvant **S** mise en œuvre à l'étape a) du procédé tel que décrit ci-dessus est comprise de 0 à 15% massique, de préférence de 2% à 15% massique, plus préférentiellement de 4 à 12% massique, par rapport à la masse totale du milieu réactionnel mis en œuvre à l'étape a) dudit procédé.

En revanche, si la quantité du solvant **S** est supérieure à 15% massique par rapport à la masse totale du milieu réactionnel mis en œuvre à l'étape a) du procédé selon l'invention, la durée de réaction nécessaire pour atteindre un taux de conversion des groupes époxy supérieur à 98% augmente. Ainsi, il est important de trouver le bon compromis entre solubilisation du système et cinétique de la réaction.

Selon un mode de mise en œuvre de l'invention à l'étape a) le catalyseur **C**, l'inhibiteur de polymérisation de l'acide (méth)acrylique, le solvant **S** et une partie ou la totalité de l'acide (méth)acrylique peuvent être pré-mélangés avant l'ajout de l'organopolysiloxane **E**.

Selon un mode préférentiel de l'invention à l'étape a) le catalyseur **C**, l'inhibiteur de polymérisation de l'acide (méth)acrylique, le solvant **S**, la totalité de l'acide (méth)acrylique et l'organopolysiloxane **E** peuvent être pré-mélangés pour former un prémix avant la réalisation du procédé de l'invention. Par exemple, ce prémix peut être réalisé la veille avant d'être utilisé

dans le procédé de l'invention. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux car il rend le procédé de l'invention flexible et particulièrement adapté à l'échelle industrielle.

Dans le procédé selon l'invention à l'étape a) on introduit un inhibiteur de polymérisation de l'acide (méth)acrylique. Les inhibiteurs de polymérisation de l'acide (méth)acrylique sont largement connus et à titre d'exemple nous pouvons citer les composés phénoliques comme le 4-méthoxyphénol, l'hydroquinone et la méthylhydroquinone ou les alkyldiphénylamines comme la phénothiazine. De préférence, on utilise comme inhibiteur de polymérisation de l'acide (méth)acrylique l'éther méthylique de l'hydroquinone (MEHQ) ou 4-méthoxyphénol. Selon un mode préférentiel la quantité d'inhibiteur de polymérisation mise en œuvre est comprise entre 0,01 et 1% en masse par rapport à la masse de l'organopolysiloxane **E** et encore plus préférentiellement entre 0,01 et 0,5% par rapport à la masse de l'organopolysiloxane **E**.

A l'étape b) du procédé selon l'invention le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a) est dévolatilisé. Pour cela le milieu réactionnel issu de l'étape a) est chauffé à une température comprise entre 80 et 130°C sous pression réduite. Cette étape de dévolatilisation permet d'évaporer le solvant **S** et l'acide (méth)acrylique en excès. Le solvant **S** mis en œuvre dans le procédé selon l'invention peut être recyclé.

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

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le procédé selon l'invention est constitué des étapes suivantes:

a) on fait réagir à une température entre 70 et 130°C, de préférence entre 90 et 130°C et encore plus préférentiellement entre 100 et 125°C, au moins un organopolysiloxane **E** comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux, en l'absence d'alcool et en présence:

- d'un catalyseur **C** qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante  $[\text{Cr}(\text{L}^1)_3]$  (1)

dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  identiques ou différents représentent un anion  $\beta$ -dicétonate

- d'au moins 4% massique d'un solvant **S** par rapport à la masse totale du milieu réactionnel de cette étape a)

- d'un inhibiteur de polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique,

b) on dévolatilise le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a),

- c) éventuellement on filtre le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape b), et  
d) on obtient ladite composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane **A**.

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

Un autre objet de l'invention concerne la composition **X** susceptible d'être obtenue par le procédé décrit ci-dessus.

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

- a) on prépare une composition **X** selon le procédé tel que décrit ci-dessus,  
b) on prépare une composition silicone **W** réticulable par voie radicalaire comprenant :  
i. ladite composition **X**  
ii. un photoamorceur, et  
iii. éventuellement au moins un additif,  
c) on applique ladite composition **W** sur un substrat, et  
d) on réticule ladite composition **W** par exposition à un rayonnement.

De préférence, le substrat 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.

Selon un mode préféré de l'invention à l'étape d) le rayonnement est de la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 420nm. On peut notamment citer comme source de rayonnement les sources lumineuses telles que des diodes électroluminescentes, plus connues sous l'acronyme « LED » (Light-Emitting Diodes) qui délivrent une lumière UV ou visible ponctuelle.

Dans un mode de réalisation particulier de la méthode, la source d'irradiation est un bloc de diodes électroluminescentes (LED), de préférence un bloc de diodes électroluminescentes (LED) ayant une longueur d'onde de 355, 365, 385 ou 405 nm. La puissance de la source d'irradiation peut être d'au moins, 1, 10 ou 50 mW/cm<sup>2</sup>. Elle peut être comprise entre 1 et 1 000 mW/cm<sup>2</sup>, de préférence entre 1 et 200 mW/cm<sup>2</sup>, préférentiellement entre 1 50 mW/cm<sup>2</sup>, et plus préférentiellement entre 1 et 20 mW/cm<sup>2</sup>.

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 toute chauffage.

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

Bien entendu, on peut régler le temps de durcissement notamment, par le nombre de lampes utilisées, par la durée d'exposition aux U.V, par la longueur d'onde desdites lampes et par la distance entre la composition et la lampe. La quantité de composition **W** déposée sur le substrat est variable et s'échelonne le plus souvent entre 0,1 et 5g/m<sup>2</sup> de surface traitée. Cette quantité dépend de la nature du support et des propriétés antiadhérentes recherchées. Elle est le plus souvent comprise entre 0,5 et 1,5g/m<sup>2</sup>.

Ce procédé est particulièrement adapté pour préparer un revêtement silicone antiadhérent sur un substrat qui est un support souple en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate en polyuréthane ou en fibres de verre non tissés. Ces revêtements sont particulièrement adaptés pour leur utilisation dans le domaine de l'anti-adhérence.

Pour polymériser des organopolysiloxanes ayant des fonctions (méth)acrylate, l'homme du métier saura choisir un photoamorceur radicalaire approprié absorbant les radiations lumineuses de longueur d'onde inférieure à 420nm. Comme exemple de photoamorceurs radicalaires on peut citer : les  $\alpha$ -hydroxycétones, les benzoïnes éther et les cétones  $\alpha$ -amino aromatiques. A titre d'exemple de photoamorceur radicalaire, 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-méthylpropiophénone, 2-phénylacétophénone, oxyde de 2,4,6 triméthylbenzoyldiphénylphosphine et ses dérivés, anthrone, oxyde de bis (2,6 diméthylbenzoyl)-2,4,4-triméthylpentylphosphine, 4,4'-diméthoxybenzoïne, phenantrènequinone, 2-éthylanthraquinone, 2-méthylanthraquinone, 1,8-dihydroxyanthraquinone, dibenzoylperoxyde, 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, benzoïne, 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, benzaldéhyde, 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone, benzoylacétone, éthyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphinate et leurs mélanges.

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

La quantité de photoamorceur dans la composition **W** est généralement comprise entre 0,001 et 5%, le plus souvent entre 0,005 et 3% en masse par rapport à la masse totale de la composition **W**.

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

- (i) les dérivés organiques (méth)acrylates, et
- (ii) les silicones à fonctions (méth)acrylates.

Conviennent notamment comme dérivés organiques (méth)acrylates, les composés (méth)acrylates époxydés, (meth)acryloglycéropolyesters, (méth)acrylourétanes, (méth)acrylopolyéthers, (méth)acrylopolyesters, (méth)acrylo-acryliques.

Sont plus particulièrement préférés le triacrylate de triméthylolpropane, le diacrylate de tripropylène glycol et le tétraacrylate de pentaérythritol.

Selon une variante préférée de l'invention, l'additif utilisé est un silicone à fonction(s) (méth)acrylate(s). A titre représentatif de fonctions (méth)acrylates portées par le silicone et convenant tout particulièrement à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés acrylates, méthacrylates, éthers de (méth)acrylates et esters de méth(acrylates) liés à la chaîne polysiloxane par une liaison Si-C. De tels dérivés acrylates sont notamment décrits dans les brevets EP 281718, FR2632960 et EP940458.

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

Ainsi, un autre objet de l'invention concerne un substrat comportant au moins un revêtement susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que décrit ci-dessus.

Un autre objet de l'invention concerne un procédé pour réaliser un article en élastomère par fabrication additive comprenant les étapes suivantes :

- a) on prépare une composition **X** selon le procédé tel que décrit ci-dessus,
- b) on met en œuvre une source d'irradiation et une composition silicone **W<sub>2</sub>** photoréticulable comprenant :
  - i. ladite composition **X**

- ii. un photoamorceur, et
  - iii. Eventuellement au moins un additif,
- c) on irradie sélectivement au moins une partie de la composition silicone photoréticulable **W<sub>2</sub>** au moyen de la source d'irradiation pour former une partie de l'article en élastomère silicone ;  
et
- d) Répéter l'étape ii) un nombre de fois suffisant pour produire l'article en élastomère silicone.

Avantageusement, la méthode de fabrication additive est une méthode de fabrication additive par photopolymérisation en cuve, en particulier, par impression par stéréolithographie laser (SLA), par traitement numérique de la lumière (DLP), ou par production par interface de liquide continu (CLIP). Ces technologies et les équipements qui y sont associés sont bien connus de l'homme du métier, qui saura choisir la technique appropriée et l'imprimante 3D correspondante. Ces technologies et équipements sont par exemple décrits dans les documents suivants : WO2015/197495, US5236637, WO2016/181149 et WO2014/126837.

Parmi les sources d'irradiation utilisables, on peut citer les lampes au mercure qui sont couramment utilisées dans les réactions de photopolymérisation des compositions silicones. Dans un mode de réalisation particulier du procédé, la source d'irradiation est une lampe LED, de préférence une lampe LED ayant une longueur d'onde de 355, 365, 385 ou 405nm.

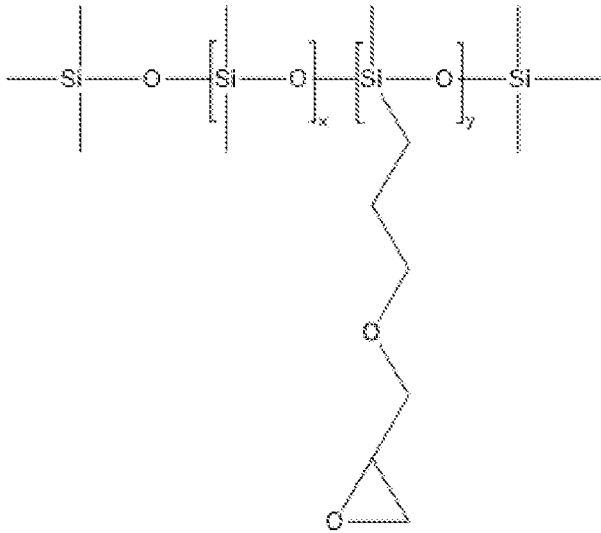
Concernant, la nature des photoamorceurs et des éventuels additifs utilisés dans la composition photoréticulable **W<sub>2</sub>** sont identiques à ceux exposés précédemment pour la composition **W**. Cependant, la composition silicone photoréticulable **W<sub>2</sub>** peut comprendre une charge **D**. La charge **D** permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'article en élastomère silicone obtenu à l'issue de la méthode, tout en conservant de bonnes propriétés élastomères. En particulier, la charge **D** permet d'améliorer le module à la rupture de l'article en élastomère silicone obtenu, tout en conservant une elongation à la rupture élevée.

Un dernier objet de l'invention concerne l'article en élastomère silicone obtenu selon ledit procédé de fabrication additive.

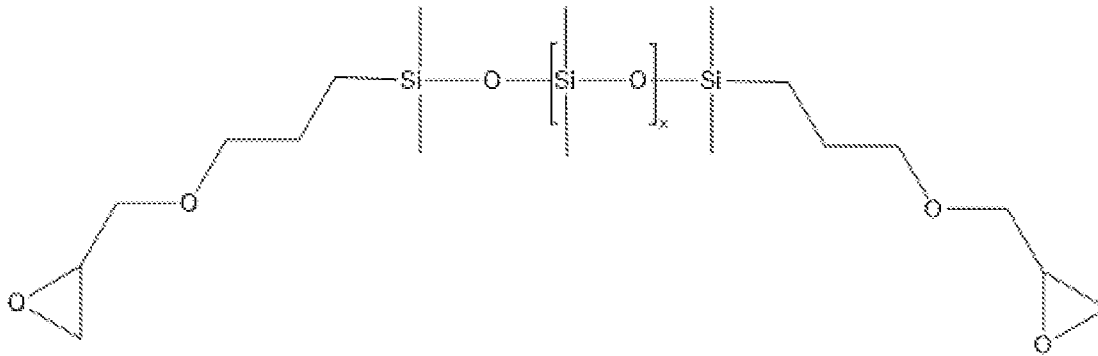
### **Exemples :**

Organopolysiloxanes **E** utilisés dans les exemples :

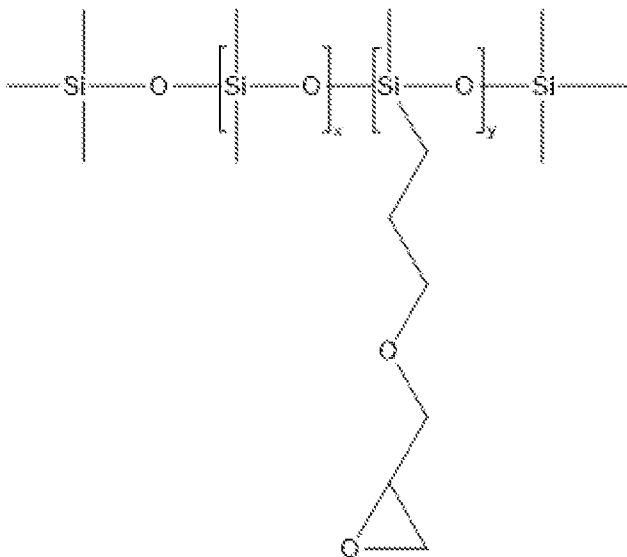
Organopolysiloxane **E1**:

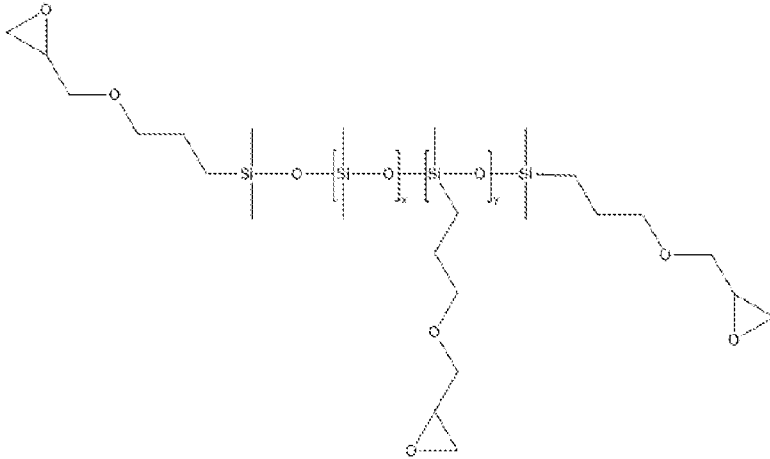


Organopolysiloxane **E2**:



Organopolysiloxane **E3**:



Organopolysiloxane **E4**:Tableau 1:Récapitulatif des différents organopolysiloxanes **E** mis en œuvre dans les exemples

Organopolysiloxane <b>E</b>	Teneur en fonction époxydes (mol/kg)	Viscosité dynamique de <b>E</b> à 25°C (cP)
<b>E1</b>	0,95	200-280
<b>E2</b>	0,9	20-60
<b>E3</b>	0,2	850-1800
<b>E4</b>	0,38	350-430

**Exemple 1 : Préparation des compositions comprenant des polyorganosiloxanes comportant des groupes acrylates**

Dans un réacteur de 1L muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant, d'une arrivée d'air et d'une gaine thermodynamique sont chargés sous agitation :

- 68,4g d'acide acrylique
- 0,332g d'acétylacétonate de chrome (III) (Cr(acac)<sub>3</sub>)
- 0,6g de 4-méthoxyphénol (MEHQ)
- des quantités variables de solvant (voir tableau 1)
- 500g d'une huile polydiméthylsiloxane **E1**, **E2**, **E3** ou **E4** fonctionnalisée par des groupes époxy avec une viscosité dynamique à 25°C défini ci-dessus.

L'agitation est ajustée à 600 tours par minute, puis le réacteur est chauffé à 120°C avec une plaque chauffante en aluminium pendant qu'un débit d'air appauvri d'environ (4L/h/kg d'huile) est maintenu. Des prélèvements sont réalisés au cours du temps pour mesurer le taux de conversion des groupes époxy par potentiométrie. Après les temps de réaction indiqués dans le tableau ci-dessous, le mélange est dévolatilisé sous vide (progressivement jusqu'à 20mbar) tout en maintenant un bullage d'air pour évaporer l'acide acrylique qui n'a pas été consommé

et les solvants de la réaction. Après refroidissement, la composition obtenue est filtrée sous pression sur filtre en cellulose. Les fonctions acrylates sont dosées par RMN 1H.

Le rendement d'acrylation est calculé comme le ratio entre le nombre de moles d'acrylate dosé dans la composition et le nombre de moles de moles d'acrylate théorique calculé multiplié par 100. Ainsi, la durée pour le rendement d'acrylation à 96% est le temps de réaction nécessaire pour atteindre un tel rendement, noté  $t_{96\%}$  acrylation dans le tableau 2 ci-après.

Dans le tableau ci-dessous, le catalyseur comparatif est le  $\text{Cr}(\text{OAc})_3$  introduit à 0,5mol% par rapport à la concentration en époxydes pour les essais comparatifs 3 et 4. La concentration en catalyseur comparatif est égale à 0,25mol% par rapport à la concentration en époxydes pour les essais comparatifs 1 et 2.

La sélectivité d'acrylation, noté **SA** est égale au rendement d'acrylation sur le taux de conversion des groupes époxy. L'objectif recherché étant d'obtenir une sélectivité la plus élevée possible. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Essais	Organopolysiloxane <b>E</b>	MIBK (% massique)	n-butanol (% massique)	Catalyseur	[Catalyseur] / [fonctions epoxy <b>E</b> ] (mol%)	$t_{96\%}$ acrylation (mn)	<b>SA</b> (%)
Comparatif 1	<b>E1</b>	4,5	4,5	$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	0,25	150	94,5
Comparatif 2	<b>E1</b>	9	0	$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	0,25	330 (87,5%)	non isolé
Invention 1	<b>E1</b>	9	0	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	0,2	180	99,4
Comparatif 3*	<b>E2</b>	9	0	$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	0,5	330	99
Invention 2	<b>E2</b>	9	0	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	0,5	210	98
Invention 3	<b>E3</b>	9	0	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	0,94	330(94%)	99,6
Comparatif 4**	<b>E4</b>	12	0	$\text{Cr}(\text{OAc})_3$	0,5	360 (57%)	Non isolé
Invention 4	<b>E4</b>	9	0	$\text{Cr}(\text{acac})_3$	0,5	270	99

\*Pour l'essai comparatif 3, les conditions ont dû drastiquement être adaptées afin de garantir la solubilité du catalyseur. Ainsi, d'une part la teneur en catalyseur a dû être diminuée pour garantir sa solubilité et un prémix contenant l'acide acrylique le solvant, le catalyseur et l'inhibiteur de polymérisation ont dû être réchauffé pendant 2h à 45°C. Un chauffage à 45°C du milieu réactionnel est nécessaire pour garantir l'homogénéité du milieu réactionnel après l'ajout d'un tiers de la masse totale d'huile époxy **2**. Puis, le milieu réactionnel est chauffé à 120°C et l'huile est ajoutée par coulée pendant une durée d'une heure. Les étapes ultérieures du procédé sont identiques à celles du procédé de la présente invention.

\*\*Pour l'essai comparatif 4, les conditions ont été également adaptées comme détaillé ci-dessus pour permettre la solubilité du catalyseur et l'homogénéité du milieu réactionnel.

Les différents essais mentionnés dans le tableau ci-dessus montrent que le procédé selon l'invention permet d'obtenir des rendements et une sélectivité satisfaisante à partir d'organopolysiloxanes **E** très différents. De plus, les conditions opératoires mises en œuvre dans les essais de la présente invention facilitent la mise en œuvre à l'échelle industrielle. Ainsi, cela démontre la robustesse et la versatilité du procédé décrit selon l'invention.

L'essai comparatif en présence d'acétate de chrome et de n-butanol présente une sélectivité d'acrylation inférieure à 95% (essai comparatif 1). De plus, comme cela a été évoqué précédemment dans la présente demande, la présence de n-butanol conduit à l'obtention de produit présentant une odeur désagréable.

Les essais comparatifs en présence d'acétate de chrome sans butanol avec le système catalytique d'acétate de chrome (III) font face à des difficultés de mises en œuvre (essai comparatif 2) avec certaines huiles organopolysiloxanes **E**. Cela s'explique notamment par une mauvaise solubilité du catalyseur dans ces huiles.

Ainsi, le procédé selon la présente invention permet d'obtenir de très bons rendements et sélectivités en acrylation à partir de tous types d'huiles organopolysiloxanes **E** dans des conditions adaptées et adaptables à l'échelle industrielle.

### **Exemple 2 : Adaptabilité du procédé de la présente invention :**

Les conditions opératoires de l'exemple précédent ont été adaptées à un réacteur de 3L avec l'huile organopolysiloxane **E2**.

Le tableau ci-dessous met en œuvre le procédé de la présente invention selon trois voies différentes.

Essais	Organopolysiloxane <b>E</b>	Catalyseur	Taux de conversion époxy (%)	Rendement acrylatation (%)	SA (%)	Viscosité du produit 25°C (cP)
Essai 1	<b>E2</b>	Cr(acac) <sub>3</sub>	99	96,1	97,1	93
Essai 2	<b>E2</b>	Cr(acac) <sub>3</sub>	99	97,1	98	97
Essai 3	<b>E2</b>	Cr(acac) <sub>3</sub>	98,7	96,7	98	96

Dans l'essai 1, l'huile organopolysiloxane **E2** a été introduite par coulée dans le milieu réactionnel contenant les autres constituants à une température de 60°C puis le réacteur est chauffé à 120°C dans des conditions similaires à celles exposées précédemment.

Dans l'essai 2, l'huile organopolysiloxane **E2** a été introduite dans le réacteur chauffé à 45°C, puis les autres constituants sont ajoutés au réacteur qui est ensuite chauffé à 120°C dans des conditions similaires à celles exposées précédemment.

Dans l'essai 3, un prémix réalisé la veille est constitué par :  
-la dissolution du catalyseur Cr(acac)<sub>3</sub> et de l'inhibiteur 4-méthoxyphénol (MeHQ) dans l'acide acrylique en présence de solvant MIBK à température ambiante (21°C) pendant une durée de 5mn.

- introduction du mélange formé ci-dessus dans un réacteur à température ambiante (21°C).  
-ajout de l'huile **E2** dans sa totalité et agitation pendant une durée de 10mn à température ambiante.  
-arrêt de l'agitation et mise au repos du milieu réactionnel durant 18h  
-puis chauffage à 120°C du milieu réactionnel pour la mise en œuvre de la réaction d'acrylatation.

La miscibilité satisfaisante du système catalytique utilisé dans le cadre de la présente invention permet la réalisation de prémix homogène à température ambiante qui sont directement introduit en «one-pot» dans le réacteur pour mettre en œuvre le procédé de la présente invention. Cette flexibilité permet de faciliter la mise en œuvre d'un tel procédé à l'échelle industrielle en s'affranchissant de coulée de réactifs, de chauffage fractionné ou d'autres freins à l'industrialisation d'un tel procédé.

## REVENDICATIONS

**[Revendication 1]** Procédé pour la préparation d'une composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, ledit procédé comprenant les étapes suivantes:

a) on fait réagir à une température entre 50 et 130°C, de préférence entre 70 et 130°C et encore plus préférentiellement entre 90 et 125°C, au moins un organopolysiloxane **E** comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux, et en présence:

- d'un catalyseur **C** qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III) de formule (1) suivante  $[\text{Cr}(\text{L}^1)_3]$  (1)

dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  identiques ou différents représentent un anion  $\beta$ -dicétonate,

- en présence d'un solvant **S** qui n'est pas un alcool, et

- d'un inhibiteur de polymérisation de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique,

b) on dévolatilise le milieu réactionnel obtenu à l'issue de l'étape a)

c) on obtient ladite composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane **A**.

**[Revendication 2]** Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'à l'étape a) le ratio molaire entre l'acide acrylique et les groupes époxy portés par l'organopolysiloxane **E** est supérieur à 1,05 et de préférence est compris de 1,05 à 15, et encore plus préférentiellement est compris de 1,05 à 10.

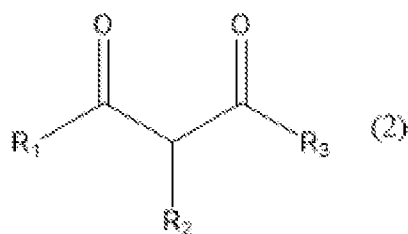
**[Revendication 3]** Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'à l'étape a), le solvant **S** est choisi parmi le groupe constitué par la méthylisobutylcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

**[Revendication 4]** Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce qu'à l'étape a), la teneur en solvant **S** est comprise de 0 à 15% massique, de préférence de 2% à 15% massique, plus préférentiellement de 4 à 12% massique, par rapport à la masse totale du milieu réactionnel mis en œuvre à ladite étape a) du procédé.

**[Revendication 5]** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur **C** est un complexe de chrome de formule (1) suivante :

$[\text{Cr}(\text{L}^1)_3]$  (1)

dans laquelle les symboles  $\text{L}^1$  sont des ligands identiques ou différents représentant un anion  $\beta$ -dicétonate représenté par la formule (2) suivante:

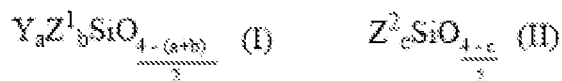


où  $R_1$  et  $R_3$  identiques ou différents représentent un radical hydrocarboné en  $C_1$  à  $C_{30}$ , un radical hydrocarboné en  $C_6$  à  $C_{30}$  comprenant un cyclique aromatique, ou bien  $R_1$  et  $R_3$  forment ensemble, avec les atomes auxquels ils sont liés, un monocycle constitué de 6 à 10 atomes de carbones, et

$R_2$  est un hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $C_1$  à  $C_{30}$ , ou bien  $R_1$  et  $R_2$  forment ensemble, avec les atomes auxquels ils sont liés un monocycle de 5 à 10 atomes .

**[Revendication 6]** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur **C** est un  $\beta$ -dicétonate de chrome au degré d'oxydation (III) choisi parmi le groupe constitué par l'acétylacétonate de chrome (III), l'hexafluoroacétylacétonate (III) de chrome, le 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate de chrome (III), le 3,5-heptanedionate de chrome (III), le 2,2,7-triméthyl-3,5-octanedionate de chrome (III).

**[Revendication 7]** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'organopolysiloxane **E** comprend des motifs siloxyle (I) et (II) de formules suivantes:



dans lesquelles:

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

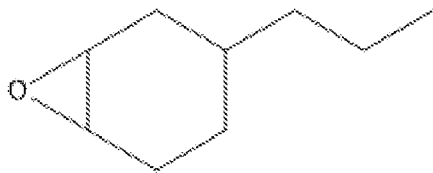
$c=0,1,2$  ou  $3$

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

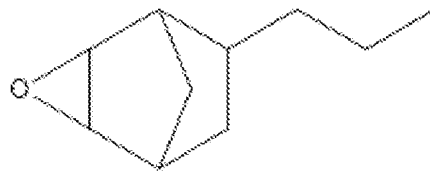
- les symboles  $Z^1$  et  $Z^2$ , identiques ou différents, représentent, un groupement organique monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone, de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12

atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xylyle, tolyle et phényle, et ledit organopolysiloxane **E** comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (II).

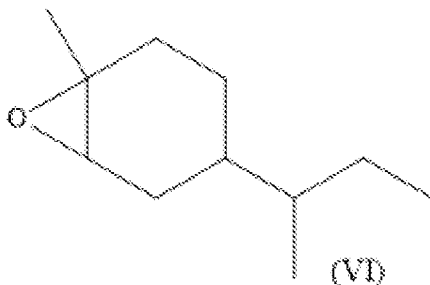
**[Revendication 8]** Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que dans le motif siloxyle (I), le symbole Y est choisi parmi le groupe constitué par les groupements organiques (IV) à (VIII) de formules suivantes :



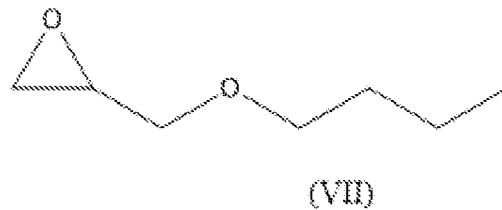
(IV)



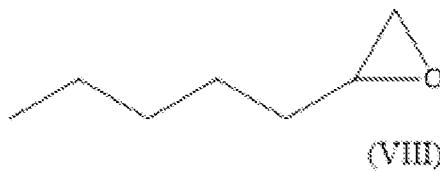
(V)



(VI)



(VII)



(VIII)

**[Revendication 9]** Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'organopolysiloxane **E** contient de 0,5 à 30% massique de groupements organiques Y comprenant un groupe époxy, de préférence de 1 à 20% massique et encore plus préférentiellement de 1 à 10% massique par rapport à la masse totale d'organopolysiloxane **E**.

**[Revendication 10]** Composition **X** susceptible d'être obtenue par le procédé décrit selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

**[Revendication 11]** Procédé pour réaliser un revêtement sur un substrat comprenant les étapes suivantes :

a) on prépare une composition **X** selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 9,

b) on prépare une composition silicone **W** réticulable par voie radicalaire comprenant :

-ladite composition **X**

-un photoamorceur, et

-éventuellement au moins un additif,

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

d) on réticule ladite composition **W** par exposition à un rayonnement

**[Revendication 12]** Procédé selon la revendication 11 dans lequel à l'étape d) le rayonnement est une lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 420nm.

**[Revendication 13]** Substrat comportant au moins un revêtement susceptible d'être obtenu selon le procédé de la revendication 11 ou 12.

**[Revendication 14]** Procédé pour réaliser un article en élastomère par fabrication additive comprenant les étapes suivantes :

a) on prépare une composition silicone **X** selon le procédé tel que décrit ci-dessus,

b) on met en œuvre une source d'irradiation et une composition silicone **W<sub>2</sub>** photoréticulable comprenant :

i. ladite composition silicone **X**

ii. un photoamorceur, et

iii. éventuellement au moins un additif,

c) on irradie sélectivement au moins une partie de la composition silicone photoréticulable **W<sub>2</sub>** au moyen de la source d'irradiation pour former une partie de l'article en élastomère silicone ;  
et

d) Répéter l'étape ii) un nombre de fois suffisant pour produire l'article en élastomère silicone.

**[Revendication 15]** Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que la source d'irradiation est une lampe LED, de préférence une lampe LED ayant une longueur d'onde de 355, 365, 385 ou 405nm.

**[Revendication 16]** Article en élastomère silicone susceptible d'être obtenue par le procédé décrit selon l'une des revendications 14 ou 15.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/FR2024/000042**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 77/14</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/20</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/38</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/09</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/56</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/10</i> (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C08J; C09D; C08L; C08F; C08K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113831536 A (UNIV JIANGNAN; TAIZHOU ZHENGDA CHEMICAL CO LTD) 24 December 2021 (2021-12-24)	1-3,5-8,10-16
A	the whole document	4,9
X	CN 101555386 A (GUANGZHOU INST OF CHEMISTRY [CN]) 14 October 2009 (2009-10-14)	1,2,5-16
A	the whole document	3,4
A	WO 2017187030 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR]) 02 November 2017 (2017-11-02) page 1, lines 5-8 page 3, lines 19-36 page 11, line 10 - page 12, line 24 page 15, lines 1-18	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>31 July 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 September 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/EP <b>European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the)</b> Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer <b>Denis, Cécile</b> Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/FR2024/000042**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113831536	A	24 December 2021	NONE	
-----					
CN	101555386	A	14 October 2009	NONE	
-----					
WO	2017187030	A1	02 November 2017	BR 112018072171 A2	12 February 2019
				CA 3022629 A1	02 November 2017
				CN 109790416 A	21 May 2019
				EP 3448946 A1	06 March 2019
				ES 2826333 T3	18 May 2021
				JP 6773809 B2	21 October 2020
				JP 2019515096 A	06 June 2019
				KR 20200045383 A	04 May 2020
				PL 3448946 T3	14 December 2020
				US 2019135983 A1	09 May 2019
				WO 2017187030 A1	02 November 2017
-----					

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2024/000042

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>				
INV. C08G77/14	C08G77/20	C08G77/38		
C09D183/10	C08K5/09	C08K5/56		
ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08J C09D C08L C08F C08K				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	CN 113 831 536 A (UNIV JIANGNAN; TAIZHOU ZHENGDA CHEMICAL CO LTD) 24 décembre 2021 (2021-12-24)	1-3,5-8, 10-16		
A	le document en entier -----	4,9		
X	CN 101 555 386 A (GUANGZHOU INST OF CHEMISTRY [CN]) 14 octobre 2009 (2009-10-14)	1,2,5-16		
A	le document en entier -----	3,4		
A	WO 2017/187030 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR]) 2 novembre 2017 (2017-11-02) page 1, lignes 5-8 page 3, lignes 19-36 page 11, ligne 10 - page 12, ligne 24 page 15, lignes 1-18 -----	1-16		
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>				
* Catégories spéciales de documents cités: <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                     "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                 </td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">                     "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                      "&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets                 </td> </tr> </table>			"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
"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		
31 juillet 2024		06/09/2024		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Denis, Cécile		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2024/000042

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 113831536	A	24-12-2021	AUCUN	
-----				
CN 101555386	A	14-10-2009	AUCUN	
-----				
WO 2017187030	A1	02-11-2017	BR 112018072171 A2	12-02-2019
			CA 3022629 A1	02-11-2017
			CN 109790416 A	21-05-2019
			EP 3448946 A1	06-03-2019
			ES 2826333 T3	18-05-2021
			JP 6773809 B2	21-10-2020
			JP 2019515096 A	06-06-2019
			KR 20200045383 A	04-05-2020
			PL 3448946 T3	14-12-2020
			US 2019135983 A1	09-05-2019
			WO 2017187030 A1	02-11-2017
-----				