



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07F 15/00, B01J 31/22, C08G 77/38, C08L 83/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/25735 (43) Date de publication internationale: 28 septembre 1995 (28.09.95)
--	----	--

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR95/00329

(22) Date de dépôt international: 17 mars 1995 (17.03.95)

(30) Données relatives à la priorité:
94/03440 18 mars 1994 (18.03.94) FR(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE
POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-
92408 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

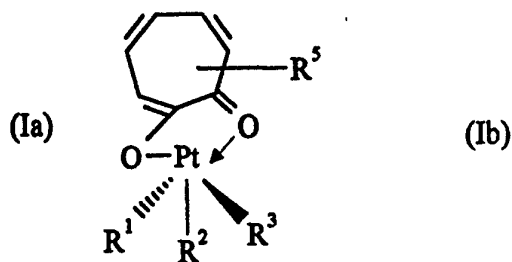
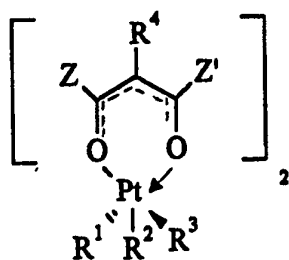
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MIGNANI, Gérard
[FR/FR]; 2, avenue des Frères-Lumière, F-69008 Lyon
(FR). MAYER, Théo [FR/FR]; 19, rue Collongues, F-92300
Levallois-Perret (FR).(74) Mandataire: ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet
Beau-de-Loménie, 51, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale
7073, F-69301 Lyon Cédex 07 (FR).(81) Etats désignés: CA, FI, US, brevet européen (AT, BE, CH,
DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: PLATINUM COMPLEXES AND LIGHT-ACTIVATABLE HYDROSILYLATION CATALYSTS CONTAINING SAME

(54) Titre: COMPLEXES DU PLATINE ET CATALYSEURS D'HYDROSILYLATION PHOTOACTIVABLES LES CONTENANT



(57) Abstract

Novel platinum-based organometallic complexes for use particularly as a hydrosilylation cross-linking catalyst for Si-H type polyorganosiloxanes (A) and aliphatically unsaturated and/or reactive-functional compounds (B). Said complexes are of formulae (Ia) and (Ib), wherein $R^1=R^2=R^3=CH_3$ and $R^4=R^5=H$. Light-cross-linkable compositions containing polyorganosiloxanes (A) and (B) and catalysts including the above-mentioned complexes are disclosed. The complexes are useful in a non-stick silicone coating for paper.

(57) Abrégé

La présente invention concerne de nouveaux complexes organométalliques à base de platine utiles, notamment, comme catalyseur de réticulation par hydrosilylation de polyorganosiloxanes A de type Si-H et de composés B à insaturation aliphatique et/ou à fonction réactive. Ces complexes répondent aux formules (Ia) et (Ib) avec $R^1=R^2=R^3=CH_3$ et $R^4=R^5=H$. La présente invention concerne des compositions photoréticulables contenant les polyorganosiloxanes A et B et les catalyseurs comprenant les complexes ci-dessus. Application: enduction silicone anti-adhérente pour papier.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

COMPLEXES DU PLATINE ET CATALYSEURS D'HYDROSILYLATION PHOTOACTIVABLES LES
CONTENANT

5 **DOMAINE TECHNIQUE :**

La présente invention concerne le domaine de la catalyse de réactions de réticulation entre des chaînes de polymères, e.g. siliciés, comportant des radicaux réactifs aptes à former des pontages interchaînes, de manière à obtenir un matériau réticulé ayant une certaine dureté et une certaine tenue mécanique.

10 Il est plus particulièrement question, dans le présent exposé, de substrats à réticuler de type polyorganosiloxanes **A** ayant, par molécule, au moins un radical réactif Si-H, tout en étant exempts d'atomes de silicium lié à plus de deux atomes d'hydrogène. Ces substrats **A** sont destinés à réagir avec des substrats de type **B** présentant, par molécule, au moins un groupement réactif aliphatique insaturé et/ou
15 au moins une fonction réactive e.g. époxyde, en présence d'un catalyseur comprenant au moins un complexe du platine, une telle réaction étant initiée ou activée par des rayons lumineux, de longueur d'onde, choisie, de préférence, dans le domaine de l'ultra-violet (UV).

20 Plus précisément encore, la présente invention concerne, tout d'abord, de nouveaux complexes organométalliques à base de platine utiles notamment comme catalyseur de réticulation par hydrosilylation de polyorganosiloxanes **A** de type Si-H et de composés **B** à insaturation aliphatique et/ou à fonction réactive.

La présente invention vise également un procédé de réticulation dans lequel le
25 susdit catalyseur est mis en oeuvre, ainsi que des compositions réticulables par photoactivation et contenant, entre autres, les substrats **A** et **B** ainsi que le susdit catalyseur.

Parmi les applications envisageables dans le cadre de l'invention, on peut citer, par exemple : les enduits formés d'un mélange d'huiles silicones réticulables entre elles
30 et destinés à former des couches anti-adhérentes sur des supports fibreux, tels que le papier, les empreintes dentaires, les adhésifs, les matériaux d'étanchéification, de jointage, etc.

ART ANTERIEUR :

Pour l'application anti-adhérence papier, entre autres, la réticulation in situ par photoactivation, e.g. par irradiation UV, est particulièrement intéressante dans la
5 mesure où elle autorise de grandes vitesses d'enduction. En outre, cette réticulation in situ peut se dérouler, de façon aisée, à température ambiante. Elle évite également le recours à des solvants, dont l'élimination est coûteuse et difficile.

L'un des éléments cruciaux dans cette technique de réticulation par photo-activation, est bien entendu le catalyseur photochimique. On cherche ainsi à mettre au
10 point des systèmes catalytiques inactifs jusqu'à des températures supérieures ou égales à la température ambiante (30- 40⁰ C) et ce, sur des durées les plus longues possibles. Il va de soi que l'on exige également de ces systèmes catalytiques, qu'ils aient une très haute réactivité aux rayons lumineux considérés.

Classiquement, ces catalyseurs se présentent sous la forme de complexes
15 organométalliques (platine ou analogues).

Dans ce domaine, on peut mentionner notamment FALTYNEK, qui fait état dans "Inor. Chemistry., 20 (1981), 1357" de complexes du rhodium actifs dans la photocatalyse de réactions d'hydrosilylation. Il apparaît que ces complexes du rhodium présente des activités catalytiques relativement faibles.

20 En définitive, le platine s'est avéré être le métal le plus approprié pour rentrer dans la composition de ces complexes organométalliques.

On connaît ainsi par les brevets américains US N^o 4 510 094 et 4 600 484 des complexes organométalliques du platine, ainsi que des catalyseurs et des procédés d'hydrosilylation en faisant application, constitués par un groupement
25 cyclopentadiényle lié en η à l'atome de platine et par trois autres groupements aliphatiques liés en σ au Pt.

Les réactions catalysées par ces composés font intervenir des polyorganosiloxanes comprenant des atomes de silicium liés à l'hydrogène et des polyorganosiloxanes comprenant des insaturations aliphatiques, e.g. alkyléniques, de
30 préférence éthyléniques.

L'un des inconvénients majeurs de cette catalyse photoactivée tient au fait que le catalyseur du type platine η cyclopentadiényle (Cp) σ -trialkyle est difficile à obtenir. En effet, le Cp, qui est l'un des produits de départ pour la synthèse de ce catalyseur, ne peut être préparé qu'à partir d'un dimère et en mettant en oeuvre des conditions
35 drastiques : (- 40⁰ C entre autres). En outre, ce ligand Cp peut être considéré comme

un produit particulièrement toxique. Une telle synthèse de Cp est divulguée dans A. DAVIDSON et P.E. RAKITA, Inorg. Chem., 9 (1970), 289.

Il s'ensuit que le catalyseur photosensible décrit dans les brevets US 4 510 094 et 4 600 484, souffre du grave défaut d'être difficilement préparable de façon industrielle.

5 Enfin, ces catalyseurs connus ainsi que les procédés en faisant application se sont avérés être peu sensibles à l'influence positive de l'oxygène moléculaire, qui est pourtant connu comme un agent permettant d'accélérer la cinétique de réticulation des huiles silicones Si-H/Si-alkényle.

Dans cet état de faits, l'un des objectifs essentiel de la présente invention est de
10 fournir de nouveaux complexes du platine utiles, notamment, comme catalyseurs d'hydrosilylation, de polyorganosiloxanes de type Si-H et de composés à insaturation aliphatique (de préférence éthylénique, e.g. Si-Vi) et/ou de composés à fonctions polaires réactives :

- qui soient photoactivables et éventuellement thermoactivables,
- 15 - et qui soient performants sans sacrifier aux impératifs de faisabilité et de rentabilité industrielles.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé d'hydrosilylation par photoactivation de produits réactifs, et en particulier de silicones, dans lequel on a recours aux susdits catalyseurs, ledit procédé se devant d'être de mise en oeuvre aisée,
20 rapide, et peu onéreuse.

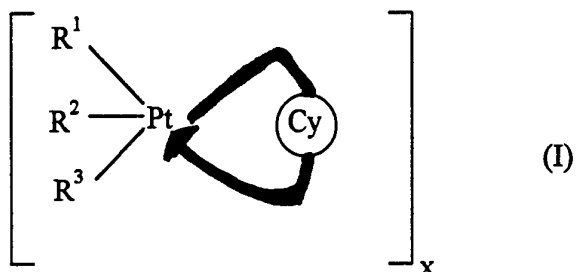
Un autre objectif de l'invention est de proposer une composition d'huiles silicones réticulables par photoactivation :

- qui comprenne le susdit catalyseur,
- qui soit stable jusqu'à des températures supérieures à la température ambiante, de
25 préférence supérieures ou égales à 30- 40° C, et ce sur de longues durées,
- et qui soit très réactif vis-à-vis des radiations lumineuses.

Un tel système devrait être ainsi facilement stockable et utilisable, par exemple pour l'antiadhérence papier, les empreintes dentaires, les matériaux d'étanchéification ou de jointage, les adhésifs, ou pour toute autre application dans laquelle il est
30 intéressant de mettre en oeuvre une réticulation in situ d'élastomères silicones.

EXPOSE DE L'INVENTION :

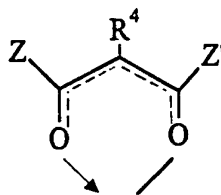
La présente invention concerne ainsi de nouveaux complexes du platine de
35 formule suivante :



5 dans laquelle :

- Cy est l'un des deux restes cycliques (a) et (b) suivants :

Δ (a)



10

avec :

\diamond Z, Z' identiques ou différents entre eux et sélectionnés dans la liste de radicaux suivants :

15

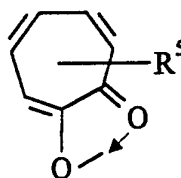
- alkyle et alcoyles en C₁-C₁₂, linaires ou ramifiés,
- trialkylsilyle, aryle, aralkyle, arylalcoyle, dont les parties alkyle sont en C₁-C₆ linaires ou ramifiées et dont les parties aryles comprennent 1 ou 2 cycles aromatiques,
- les susdits radicaux étant éventuellement substitués, en particulier perhalogénés,

20

\blacklozenge - NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents et représentant l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié ou un phényle substitués ou non,

\diamond R⁴ = H, alkyle,

25

Δ (b)

5

avec $R^5 = H$, alkyle ;

- R^1, R^2, R^3 sont identiques ou différents entre eux et représentent un groupement aliphatique ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les groupements méthyle, éthyle, propyle, pentyle, hexyle, allyle, acétyle, propionyle étant préférés et le

10 groupement méthyle étant tout particulièrement préféré.

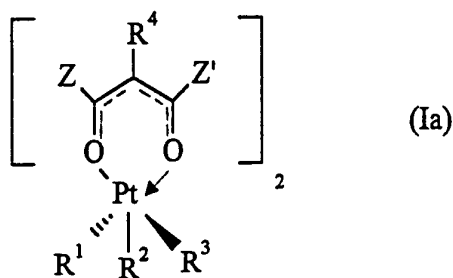
- $x = 1$ ou 2.

à l'exclusion des complexes (I) suivants :

- (1) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = CH_3$
 (2) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = (n) - C_3H_7$
 15 (3) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = CF_3$
 (4) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = -O - CH_3$
 (5) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = -O - C_2H_5$
 (6) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = -O - CH_3$
 (7) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = -O - C_2H_5$
 20 (8) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = CF_3$
 (9) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = \text{phényle}$
 (10) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = C_2H_5$
 (11) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = iso-C_3H_7$
 (12) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = n-C_4H_9$
 25 (13) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = iso-C_4H_9$
 (14) $+x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = n-C_5H_{11}$

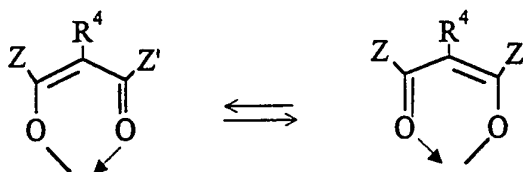
Le complexe de formule (Ia) se présente, de préférence, sous la forme d'un dimère ($x = 2$) qui peut être schématisé comme suit :

30

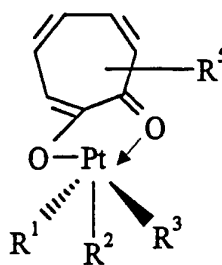


Suivant une modalité particulièrement avantageuse de l'invention, les radicaux Z et Z' sont de même nature et $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$ et $R^4 = \text{H}$.

- 5 La formule (Ia) est une représentation symbolique couvrant les deux formes tautomères ci-dessus :



- 10 S'agissant du complexe (Ib), sa forme préférée selon l'invention est celle dans laquelle $R^5 = \text{H}$ et $R^1 = R^2 = R^3 = \text{CH}_3$:



15

(Ib)

- 20 Il convient de noter que le degré d'oxydation du Platine dans ces complexes est formellement de IV.

La présente invention a également pour objet un catalyseur d'hydrosilylation entre, d'une part, des polyorganosiloxanes A ayant, par molécule, au moins un radical réactif Si-H et exempts d'atome de silicium lié à plus de deux atomes d'hydrogène, et,

d'autre part, des composés B présentant au moins un groupement réactif aliphatique insaturé et/ou au moins une fonction réactive, ledit catalyseur étant (thermo)photoactivable et comprenant au moins un complexe du platine choisi par les complexes de formule (Ia) et (Ib) décrits ci-dessus, mais sans exclusion des complexes (1) à (14) évoqués ci-dessus.

MEILLEURE MANIERE DE REALISER L'INVENTION :

De façon privilégiée, les radicaux appropriés pour Z et Z', dans l'application catalyse d'hydrosilylation, sont : Me ; OEt ; Ph ; n-octyle ; CF₃, Et ; O-SiMe, t-Bu (Me = Méthyle, Et = Phényle, Bu = Butyle).

Les composés polyorganosiloxaniques considérés sont des substances chimiques ayant des identités moléculaires particulières ou sont formés par des mélanges de ces substances.

Le catalyseur selon l'invention est particulièrement intéressant dans le cadre de techniques de réticulation in situ de silicones, dans lesquelles on utilise des compositions comprenant à la fois des polymères destinés à réagir entre eux et un système catalytique photosensible, de sorte qu'il n'est pas nécessaire de procéder au mélange au moment de l'application.

En outre, ce catalyseur satisfait aux exigences de stabilité à température ambiante et de haute réactivité sous l'effet de radiations lumineuses, en particulier d'UV. Ce catalyseur est en effet très performant en hydrosilylation.

De plus, il convient de noter que le caractère photoactivable des réactions dans lesquelles ce catalyseur agit est particulièrement avantageux, notamment au regard des économies d'énergie d'activation que cela génère.

Le catalyseur selon l'invention est également avantageux en ce qu'il permet d'obtenir des compositions élastomères réticulées aux propriétés modulables, e.g. : donner de l'anti-adhérence à des surfaces de substrats comme le métal, le verre, les matières plastiques et le papier.

Compte-tenu des diverses identités moléculaires envisageables pour les complexes (I) selon l'invention, il faut considérer que le catalyseur dont il est question dans le présent exposé, peut être constitué par un mélange de complexes de formule (I), concourant chacun à l'obtention des résultats avantageux propres à l'invention.

La synthèse des complexes du platine selon l'invention, qui n'avaient jusqu'alors jamais été utilisés comme catalyseurs photosensibles pour des réactions d'hydrosilylation ne pourrait nullement être taxée de complexité.

Concernant les composés (Ia), cette synthèse consiste à faire réagir, e.g., l'anion de β -dicétoesters ou de β -dicétones sur $[I.Pt Me_3]_4$ comme cela est décrit par BRICE J.E. et Coll. dans "J. S. Inorg. Chem., 28 (1989), 1".

Les composés (Ib) sont préparés selon le mode opératoire décrit supra pour (Ia), en faisant réagir l'anion (e. g. lithié, potassique, sodique ou thallique) de β -dicétoesters ou de β -dicétones de la tropolone sur $[I.Pt.Me_3]_4$, constituant le ligand Cy.

Ces synthèses de (Ia) et (Ib) satisfont donc à tous les critères utiles pour être considérées comme industriellement faisables, d'autant qu'elles sont caractérisées, en outre, par de bons rendements isolés (supérieurs ou égaux à 50 %).

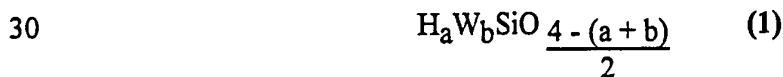
Le catalyseur photosensible selon l'invention est non réductible, de sorte qu'il n'a pas tendance à réagir avec les Si-H réactifs des polyorganosiloxanes de type A.

Selon un autre de ces aspects, la présente invention concerne un procédé d'hydrosilylation entre, d'une part, des polyorganosiloxanes A ayant, par molécule, au moins un radical réactif Si-H et exempts d'atomes de silicium liés à plus de deux atomes d'hydrogène, et d'autre part, des composés B choisis de préférence parmi les polyorganosiloxanes et présentant, par molécule, au moins un groupement réactif aliphatique insaturé et/ou au moins une fonction réactive, procédé dans lequel on met en oeuvre au moins un complexe du platine à titre de catalyseur.

Ce procédé se distingue de ses semblables en ce qu'il consiste essentiellement à faire réagir des composés A et B en présence d'un catalyseur du type de celui conforme à l'invention décrite ci-dessus, l'initiation de la réaction étant effectuée par photoactivation.

Avantageusement, les composés A sont choisis parmi les polyorganohydrogénosiloxanes comportant :

* des motifs de formule suivante :

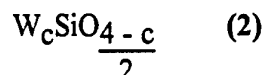


dans laquelle :

les symboles W sont semblables ou différents et représentant un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable

- sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes (cyclo) alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes ayles ou aralkyles en C₆-C₁₂ et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et totyle et phényle,
- 5 tous ces groupes étant éventuellement halogénés (fluor e.g.) et/ou hydroxylés et/ou alcoxylés.
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2, la somme (a + b) a une valeur comprise entre 1 et 3,
- 10

* et éventuellement d'autres motifs de formule moyenne :

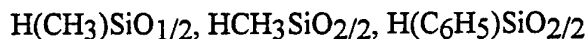


- 15 dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

L'organopolysiloxane A peut être uniquement formé de motifs de formule (1) ou comporter en plus des motifs de formule (2).

- 20 L'organopolysiloxane A peut présenter une structure linéaire, ramifiée ou non, cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est supérieur ou égal à 2. Plus généralement, il est inférieur à 5 000.

Des exemples de motifs de formule (1) sont :



- 25 Lorsqu'il s'agit de polymères linéaires, ceux-ci sont essentiellement constitués de motifs "D" $W_2\text{SiO}_{2/2}$, $W\text{HSiO}_{2/2}$, et "M" $W_3\text{SiO}_{1/2}$ ou $W_2\text{HSiO}_{1/2}$, $W\text{H}_2\text{SiO}_{1/2}$; les motifs "M" terminaux bloqueurs peuvent être des groupes trialkylsiloxy, dialkylarylsiloxy.

- 30 A titre d'exemple de motifs "M" terminaux, on peut citer les groupes triméthylsiloxy, diméthylphénylsiloxy, diméthyléthoxysiloxy, diméthyléthyltriéthoxysilylsiloxy...

A titre d'exemple de motifs "D", on peut citer les groupes diméthylsiloxy, méthylphénylsiloxy.

Lesdits polyorganosiloxanes A linéaires peuvent être des huiles de viscosité dynamique à 25° C de l'ordre de 1 à 100 000 mPa.s à 25° C, généralement de l'ordre

de 10 à 5 000 mPa.s à 25° C, ou des gommés présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000.

Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes cycliques, ceux-ci sont constitués de motifs "D" $W_2SiO_2/2$, et $WHSiO_2/2$, qui peuvent être du type dialkylsiloxo ou alkylarylsiloxo.

Lesdits polyorganosiloxanes cycliques présentent une viscosité de l'ordre de 1 à 5 000 mPa.s.

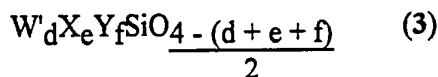
La viscosité dynamique à 25° C de tous les polymères silicones, évoqués dans le présent exposé, peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de Février 1972.

La viscosité dont il est question dans le présent exposé est la viscosité dynamique à 25° C dite "Newtonienne", c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.

Des exemples d'organopolysiloxanes A sont :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- les copolymères diméthylhydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- 20 - les copolymères diméthylhydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

S'agissant des composés B, ils sont sélectionnés parmi les polyorganosiloxanes comprenant des motifs semblables ou différents de formule :



30 dans laquelle :

- Δ les symboles W' répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus pour W,
- Δ les symboles X sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou une fonction réactive, de préférence époxyfonctionnelle, reliée au silicium par un radical divalent e.g. en C₁-C₂₀ comportant éventuellement au moins un
- 35 hétéroatome, les radicaux X plus particulièrement préférés étant :

3-glycidoxypropyl, 4-éthanediyle (1,2-époxyhexyle),...

Δ les symboles Y sont semblables ou différents et représentent un reste alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂ et présentant au moins une insaturation éthylénique en extrémité de chaîne et/ou dans la chaîne et éventuellement au moins un

5 hétéroatome ;

Δ d, e et f sont égaux à 0, 1, 2 ou 3 et d + e + f = 0, 1, 2 ou 3 ;

le taux de motifs SiO_{4/2} étant inférieur à 30 % en mole ;

Suivant une disposition avantageuse de l'invention les fonctions polaires réactives sont choisies parmi les restes suivants : hydrogène, époxyde, radicaux en

10 C₁-C₂₀.

S'agissant des restes Y, ils sont avantageusement choisis parmi la liste suivante : vinyle, propényle, 3-butényle, 5-héxényle, 9-décényle, 10-undécényle, 5,9-décadiényle, 6,11-dodécadiényle.

Les organopolysiloxanes B peuvent présenter une structure linéaire (ramifiée ou non) cyclique ou en réseau. Leur degré de polymérisation est, de préférence, compris

15 entre 2 et 5 000.
Lorsqu'il s'agit de polymères linéaires, ceux-ci sont essentiellement constitués de motifs "D" W₂SiO_{2/2}, XSiO_{2/2}, YSiO_{2/2}, et "M" W₃SiO_{1/2}, W₂YSiO_{1/2}, W₂XSiO_{1/2}, les motifs "M" terminaux bloqueurs peuvent être des groupes

20 trialkylsiloxo, dialkylarylsiloxo, dialkylvinylsiloxo, dialkylalcénylsiloxo.
A titre d'exemple de motifs "M" terminaux, on peut citer les groupes triméthylsiloxo, diméthylphénylsiloxo, diméthylvinylsiloxo, diméthylhexénylsiloxo, diméthyléthoxysiloxo, diméthyléthyltriéthoxysilylsiloxo...

A titre d'exemples de motifs "D", on peut citer les groupes diméthylsiloxo, méthylphénylsiloxo, méthylvinylsiloxo, méthylbuténylsiloxo, méthylhexénylsiloxo, méthyl-décénylsiloxo, méthyl-décadiénylsiloxo, méthyl-3-hydroxypropylsiloxo, méthyl-3-glycidoxypropyl-siloxo, méthyl-2(3',4'-époxyhexyle)éthylsiloxo, méthyl-butoxysiloxo, méthyl-β-triméthoxysilyléthylsiloxo, méthyl-β-triéthoxysilyléthylsiloxo.

Lesdits polyorganosiloxanes B linéaires peuvent être des huiles de viscosité

30 dynamique à 25°C de l'ordre de 1 à 100 000 mPa.s à 25°C, généralement de l'ordre de 10 à 5 000 mPa.s à 25°C, ou des gommes présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000.

Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes **B** cycliques, ceux-ci sont constitués de motifs "D" $W_2SiO_{2/2}$, $WSiO_{2/2}$, $WYSiO_{2/2}$, qui peuvent être du type dialkylsiloxo, alkylarylsiloxo, alkylvinylsiloxo, alkylYsiloxo, alkylXsiloxo ; des exemples de tels motifs ont déjà été cités ci-dessus.

5 Lesdits polyorganosiloxanes **B** cycliques présentent une viscosité de l'ordre de 1 à 5 000 mPa.s.

Disposant de cette grande variété de polyorganosiloxanes **B**, il est parfaitement envisageable de mettre en oeuvre un mélange de différents produits de formule (3), tels que définis ci-dessus.

10 Les composés **B** à insaturation aliphatique utiles dans le cadre du procédé selon l'invention sont, par exemple, ceux à insaturation oléfinique ou acétylénique bien connus dans le domaine technique considéré. A cet égard, on peut se référer aux brevets US 3 159 662, 3 220 272 et 3 410 886, qui décrivent les susdits composés.

Suivant une modalité intéressante de l'invention le mélange réactionnel
15 comprend des composés **A** et des composés **B** en quantité telle que le ratio molaire Si-H/groupements insaturés et/ou fonction polaire réactive soit compris entre 0,4 et 10 de préférence entre 1 et 4 et, plus préférentiellement encore, soit de l'ordre de $2,5 \pm 0,5$, le catalyseur étant présent à raison de 1 à 400, de préférence de 10 à 300 et, plus préférentiellement, de 20 à 200 ppm de platine métal, exprimés en poids par
20 rapport aux composés **A** et **B** présents.

La littérature technique du domaine considéré donne toutes les autres informations utiles, quant aux conditions réactionnelles d'hydrosilylation par photoactivation (mélange **A/B** et irradiation UV à 25° C).

25 Bien que le catalyseur selon l'invention soit suffisamment réactif et performant pour s'affranchir de l'utilisation de photosensibilisateurs, il est tout à fait envisageable, dans un souci d'optimisation, de mettre en oeuvre de tels produits.

Ainsi, conformément à une variante de l'invention, on prévoit au moins un photosensibilisateur possédant une énergie de triplet supérieure ou égale à 31 Kcal/mole et sélectionné parmi les produits (poly) aromatiques (éventuellement
30 métalliques) et les hétérocycliques, de préférence dans la liste de produits suivants : toluène, pyridine, ferrocène, benzène, thioxanthone, anthracène, benzophénone, cette sélection étant faite de telle sorte, que les durées de vie à l'état triplet des complexes platiniques et du (des) photosensibilisateur(s) soient, de préférence, du même ordre.

Avantageusement, ces photosensibilisateurs sont employés à raison de 5×10^{-3} à 5 %, de préférence 0,5 à 1,5 et, plus préférentiellement encore, environ 1 % en poids par rapport au poids des composés A et B mis en oeuvre.

Pour plus de détails sur ces photosensibilisateurs, on se référera à la demande de brevet EP 0 358 452.

Les réactions de réticulation des huiles silicones, en particulier d'hydrosilylation (e. g : Si-H/Si-Vi), catalysées par des complexes photosensibles du platine, tels que ceux conformes à l'invention, passent par la formation de particules colloïdales, utiles comme support du platine, selon un processus de catalyse hétérogène.

La Demanderesse a eu le mérite de mettre en évidence que l'ajout d'au moins un agent tensioactif dans le milieu réactionnel permet une stabilisation des susdites particules colloïdales et de ce fait, une optimisation de la catalyse de la réaction de réticulation par le complexe selon l'invention.

L'agent de tensioactif est, de préférence, un sel d'ammonium quaternaire, tel que le bromure de tétraoctylammonium, qui constitue un exemple de composé particulièrement préféré.

Avantageusement, cet agent tensioactif est présent dans le milieu réactionnel à raison 2 à 15 fois, de préférence de 5 à 10 fois la quantité molaire de platine-métal.

Suivant une modalité remarquable de l'invention, il est prévu d'introduire de l'oxygène moléculaire, dans le milieu réactionnel avant photoactivation, ce qui a des répercussions positives sur la cinétique de réticulation.

Comme déjà indiqué ci-dessus, la photoactivation s'opère de préférence dans le domaine de l'ultra-violet.

Le fait de coupler cette photoactivation à une thermoactivation peut constituer un autre facteur améliorant encore les performances du procédé selon l'invention. Cette thermoactivation est de préférence effectuée à l'aide d'un rayonnement infrarouge et elle intervient avantageusement après la photoactivation.

Un dernier aspect de l'invention, qui est évoqué de façon non limitative dans le présent exposé, concerne une composition réticulable et en particulier photoréticulable, caractérisée en ce qu'elle comporte les composés A et B, et un catalyseur tels que définis supra.

Les quantités pondérales des composés A et B ainsi que du catalyseur sont également données ci-avant.

Comme cela peut être déduit de ce qui précède, la susdite composition peut comprendre également au moins un photosensibilisateur possédant une énergie de

triplet supérieure ou égale à 31 Kcal/mole et sélectionné parmi les produits (poly) aromatiques (éventuellement métalliques) et les hétérocycliques, et, de préférence, dans la liste de produits suivants : toluène, pyridine, ferrocène, benzène, thioxanthone, anthracène, benzophénone, cette sélection étant faite de telle sorte que les durées de vie à l'état triplet des complexes organométalliques du platine et du (des) photosensibilisateur(s) soient, avantageusement, du même ordre.

En outre, il est préférable que cette composition compte parmi ces constituants au moins un agent tensioactif, ledit agent étant, de préférence, un sel d'ammonium quaternaire, le bromure de tétraoctylammonium étant particulièrement préféré, sachant que le tensioactif est présent dans le milieu réactionnel à raison de 2 à 15 fois, de préférence de 5 à 10 fois la quantité molaire de platine-métal.

Ces compositions conformes à l'invention sont préparées indifféremment avant (voire même longtemps avant) ou bien encore immédiatement avant la mise en oeuvre du procédé d'hydrosilylation.

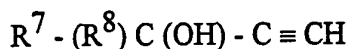
Il est à noter que ces compositions sont particulièrement stables au stockage et qu'elles offrent, conformément au procédé de l'invention, des cinétiques de réticulation rapides. En outre, leur état non réticulé, avant exposition au rayonnement lumineux d'activation, offre de grandes facilités de manipulation, d'application ou de mise en place sur différents supports ou autres moules de façonnage.

Classiquement, les compositions et/ou le procédé selon l'invention peuvent incorporer différents additifs, choisis en fonction de l'application finale visée. Il peut s'agir, par exemple, de charges minimales ou non et/ou de pigments tels que des fibres synthétiques ou naturelles (polymères) broyées, du carbonate de calcium, du talc, de l'argile, du dioxyde de titane ou de la silice. Cela peut permettre d'améliorer e. g. les caractéristiques mécaniques des matériaux finaux.

Des colorants solubles, des inhibiteurs d'oxydation et/ou tout autre matériau n'interférant pas avec l'activité catalytique du complexe de platine et n'absorbant pas dans la gamme de longueurs d'onde choisie pour la photoactivation, peuvent être également ajoutés à la composition ou mis en oeuvre dans le cadre du procédé selon l'invention.

Parmi les autres additifs connus et disponibles, qui seraient susceptibles d'être utilisés, on peut mentionner les inhibiteurs de catalyseur, comme par exemple certains siloxanes polyoléfiniques, la pyridine, les phosphites et les phosphines organiques, les amides insaturées, les maléates alkylés, les alcools acétyléniques (cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874).

Ces alcools acétyléniques inhibiteurs de réaction d'hydrosilylation peuvent avoir pour formule :



formule dans laquelle,

- 5 . R^7 est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
 . R^8 est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
 les radicaux R^7 , R^8 et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;
 le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R^7 et R^8 étant d'au moins 5, de
 10 préférence de 9 à 20.

Lesdits alcools sont de préférence choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250° C. On peut citer à titre d'exemple :

- 15 . l'éthynyl-1-cyclohexanol 1 ;
 . le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
 . le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
 . le diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
 . l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
 . le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

- 20 Ces inhibiteurs, également connus sous le nom de bloqueurs thermiques, permettent d'accroître la "vie de pot" des compositions considérées (stabilités supérieures à 3-5 jours), sans nuire à la cinétique d'hydrosilylation.

- 25 Une fois préparée par mélange de tous les composés visés ci-dessus, la composition peut être appliquée, à des fins variées, sur la surface de tout substrat solide. Ces supports solides peuvent être le papier, le carton, le bois, le plastique (e.g. polyester, nylon, polycarbonate), des supports fibreux tissés ou non en coton, polyester, nylon etc, ou un métal, du verre ou une céramique.

POSSIBILITE D'APPLICATION INDUSTRIELLE :

30

Les applications, plus particulièrement, visées par le catalyseur, le procédé et les compositions selon l'invention sont, notamment, celles des huiles silicones réticulables "in situ", utiles pour la préparation de revêtements anti-adhérents sur des supports fibreux de toute nature et en particulier sur du papier. Dans cette application, les

susdites compositions permettent d'atteindre des vitesses d'enduction très élevées, du fait de leur cinétique de réticulation très rapide.

Les autres applications envisageables sont, par exemple, les matériaux d'empreintes dentaires, les adhésifs, les produits d'étanchéification, de jointage, les apprêts d'adhésion.

Les exemples qui suivent, de catalyseurs, de compositions et de mises en oeuvre du procédé selon l'invention, permettront une meilleure compréhension de cette dernière et fourniront une illustration de ses avantages et de ses variantes.

10

EXEMPLES

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DES COMPLEXES (IA) ET (IB) DU PLATINE (IV) SELON L'INVENTION.

15 Le mode opératoire utilisé est identique à celui décrit dans la littérature, par exemple:

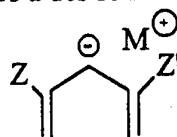
- [1]: BRICE.J et Coll., Inorg.Chem., 25 (1986) 2181,
- [2]: KITE K et Coll., J.Organometal.Chem., 441 (1992) 159,
- [3]: HAZELL et Coll., Proc.Roy.Soc., 254 (1960) 218,
- [4]: MENZIES.R et Coll., J. Chem. Soc., (1949) 1168.

20

MODE OPERATOIRE:

On introduit dans 20 ml de toluène sec, 2,80 mmole de Z-CO-CH₂-CO-Z ou la tropolone et 2,80 mmole de TIOEt. On rajoute ensuite 0,7 mmole de [I-PtMe₃]₄ préparé selon le procédé décrit par CLEEG.D [Inorg. Synth., 10 (1967) 71]. On laisse réagir 30 min à 90° C. Après filtration et évaporation du solvant sous vide pompe, on récupère un solide qui est recristallisé dans un mélange éther-pentane (75/25, V/V). Pour le cas où Z = n-Octyle on obtient une huile orange. Les complexes sont ensuite séchés sous un vide pompe (1 mm d'Hg) durant 24h à 25°C.

30 Pour la préparation des complexes (Ia), il est également possible d'utiliser une technique selon laquelle on a recours à des sels lithiés ou sodés, de type :



avec $M^+ = Na^+, Li^+$.

Cf G. RAO et coll, "Advances in organometallic chemistry", vol 27, p. 113.
Le tableau I suivant rassemble les résultats obtenus.

5 TABLEAU I

		Rendement isolé	Point de fusion	Caractéristiques UV (CH ₂ Cl ₂ , λ max, nm / log(ε))
Complexes Ia Nature de Z	CH ₃	84%	200°C DC (Litt. 200°C, DC [4])	238,0/3,63 268,0/3,63 307,7/3,54
	Phényle	81%	195°C (Litt. 200°C, [2])	256,5/4,20 358,0/4,17
	-O-C ₂ H ₅	81%	185°C (Litt. 170°C [2])	233,0/4,15
	- C ₂ H ₅	78%	160°C	309,5/3,45
	- CF ₃	68%	117°C	240,0/3,48 322,5/3,63
	- n Octyle	52%	Huile orange	237,5/4,05 267,5/3,82 309,0/3,60
	t-Butyle	48%	102°C	310,5 / 2,90
Complexe Ib	Tropolone	82%	142°C (DC)	240,5/3,70

Tous ces complexes ont été caractérisés par IR, RMN et Spectrographie de masse (EI).

10

EXEMPLE 2 : CINETIQUE D'HYDROSILYLATION DES HUILES Si-H ET Si-Vi SOUS IRRADIATION UV.

CONDITIONS OPERATOIRES :

15

On mesure par FTIR la disparition de la bande de vibration Si-H en fonction du temps pour différents catalyseurs. On introduit avant irradiation UV, le complexe à étudier dans l'huile silicone à motifs Si-Vi, puis on rajoute l'huile silicone à motif Si-H.

Ces huiles silicones possèdent les structures suivantes:

Huile silicone à motifs Si-H : $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{SiMe}_2\text{O})_{15,6}-(\text{SiMeHO})_{82}-\text{SiMe}_3$, 3% molaire de motifs Si-H.

Huile silicone à motifs Si-Vi : $\text{ViSiMe}_2\text{O}-(\text{SiMe}_2\text{O})_{97}-\text{SiMe}_2\text{Vi}$.

Les mesures sont réalisées à 25°C. L'épaisseur du film est de 24 μm .

- 5 Le mélange d'huiles silicones possède un rapport molaire Si-H/Si-Vi = 1,7. L'irradiation UV est obtenue par une lampe mercure basse pression, HPK 125, puissance : 70 $\text{mj}/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$, $\lambda = 200-600 \text{ nm}$.

La fig. 1 ci-après représente les différentes cinétiques observées pour différents catalyseurs du Pt(IV).

- 10 En abscisse : durée d'irradiation, en ordonnée : variation des motifs Si-H, unités arbitraires.

Les différents catalyseurs testés sont du type (Ia) : $[(\text{Z}-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-\text{Z}) \text{PtMe}_3]_2$:

- (A) : Z = Me (284 ppm de Pt/masse totale)
(B) : Z = O-Et (279 ppm de Pt/masse totale)
15 (C) : Z = Ph (256 ppm de Pt/masse totale)
(D) : Z = Et (323 ppm de Pt/masse totale)
(E) : Z = n-Octyle (240 ppm de Pt/masse totale)
(F) : Z = CF_3 (260 ppm de Pt/masse totale)

20 **EXEMPLE 3 : MESURE DU TEMPS DE GEL THERMIQUE.**

La détermination du temps de gel thermique est réalisée à 25°C. On introduit le complexe du platine à étudier dans l'huile silicone à motifs Si-Vi, puis on rajoute l'huile à motifs Si-H. Les huiles silicones utilisées sont celles décrites dans l'exemple 1.

- 25 Le rapport molaire Si-H/Si-Vi est de 1,7. La mesure est réalisée à l'abri de la lumière. Le tableau II suivant rassemble nos résultats obtenus avec 100 ppm de Platine par rapport à la masse totale.

30

35

TABLEAU II

Complexes du platine (Ia) [(Z-CO-CH-CO-Z)PtMe ₃] ₂	Temps de Gel Thermique à 25°C
Z = Me	5h
Z = O-Et	2 jours
Z = n-Octyle	2h
Z = Ph	10h
Z = CF ₃	7h

EXEMPLE 4 : ADDITION DE PHOTOSENSIBILISATEURS.

5

La fig. 2 ci-après rassemble les résultats obtenus en ce qui concerne les cinétiques d'hydrosilylation d'un mélange d'huile silicones Si-H/Si-Vi. Les huiles silicones utilisées sont identiques à celles décrites dans l'exemple 1. Le rapport molaire Si-H/Si-Vi est de 1,7. Les essais sont réalisés à 25° C sous une irradiation UV (lampe au mercure moyenne pression d'une puissance de 80 W/cm). Le catalyseur utilisé est [(EtO-CO-CH-CO-OEt)PtMe₃]₂ (350 ppm de platine/masse totale). Les photosensibilisateurs sont introduits dans la masse réactionnelle avec un taux de 1 000 ppm/masse totale. L'épaisseur du film est de 24 µm.

- 15
- * 4-methoxy-benzophenone ;
 - × (4,4 - Bis(diméthylamino)-benzophenone ;
 - 2-Chlor-dibenzothioxanthenone ;
 - [(Me₃Pt(diéthylmalonate))₂ ;

EXEMPLE 5 : ADDITION DE SOLVANTS AROMATIQUES.

20

La fig. 3 ci-après montre l'influence d'ajout d'une quantité de solvant aromatique comme le toluène ou la pyridine pour la réaction d'hydrosilylation des huiles silicones Si-H/Si-Vi. On ajoute, dans un premier temps, le complexe du platine dans l'huile silicone à motifs Si-Vi. Ce mélange est rajouté à une huile silicone à motif Si-H. Enfin, on additionne le composé aromatique (500 ppm/masse totale). Le rapport molaire Si-H/Si-Vi est de 1,7. Les essais sont réalisés à 25° C sous une irradiation UV (lampe au mercure moyenne pression d'une puissance de 80 W/cm). Le catalyseur utilisé est

25

[(EtO-CO-CH-CO-OEt)PtMe₃]₂ (350 ppm de platine/masse totale). L'épaisseur du film est de 24 µm.

Les solvants testés sont :

- × toluène
- 5 * pyridine ;
- ([Me₃Pt(diéthylmalonate)]₂)

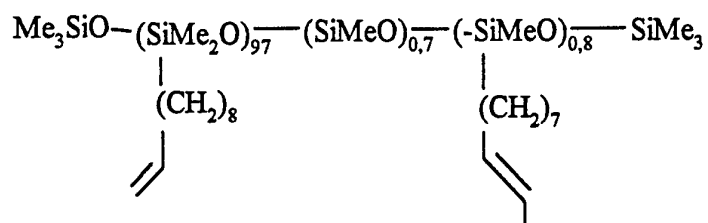
EXEMPLE 6 : INFLUENCE DE LA QUANTITE DE CATALYSEUR.

- 10 La fig. 4 ci-après représente l'influence de la quantité de catalyseur. Le catalyseur utilisé est [(EtO-CO-CH-CO-OEt)PtMe₃]₂ (200-500 ppm de platine/masse totale). L'épaisseur du film est de 24 µm. Les essais sont réalisés à 25° C sous une irradiation UV (lampe au mercure moyenne pression d'une puissance de 80 W/cm). On dissout le complexe du platine dans un minimum de toluène et on rajoute cette solution à une
- 15 huile silicone à motifs Si-Vi. Ce mélange est rajouté à une huile silicone à motif Si-H. Le rapport molaire Si-H/Si-Vi est de 1,7.

EXEMPLE 7 : INFLUENCE DE LA NATURE DES HUILES SILICONES.

- 20 La fig. 5 ci-après représente la cinétique d'hydrosilylation d'un mélange constitué d'une huile silicone à motifs Si-H et une huile silicone à motifs alkényles, catalysée par le complexe [(ETO-CO-CH-CO-OEt)PtMe₃]₂ (350 ppm de platine/masse totale). Le rapport molaire Si-H/Si-Alkényle est de 1,7. L'huile silicone à motifs alkényle possède la formule suivante :

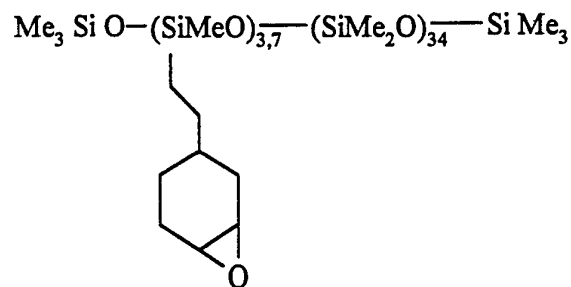
25



L'essai est réalisé à 25° C sous une irradiation UV (lampe au mercure moyenne pression d'une puissance de 80 W/cm). L'épaisseur du film est de 24 µm.

La fig. 6 ci-après représente la cinétique d'hydrosilylation d'un mélange constitué d'une huile silicone à motifs Si-H et une huile silicone à motifs époxydes, catalysée par le complexe $[(EtO-CO-CH-CO-OEt)PtMe_3]_2$ (350 ppm de platine/masse totale).

Le rapport molaire Si-H/Si-Alkényle est de 1,7. L'huile silicone à motifs époxydes possède la formule suivante:



EXEMPLE 8 : INFLUENCE DE L'ADDITION D'OXYGENE.

10

La fig. 7 ci-après montre l'influence de l'addition d'oxygène sur la vitesse d'hydrosilylation d'un mélange d'huiles silicones Si-H/Si-Vi, catalysée par le complexe du platine suivant : $[(EtO-CO-CH-CO-OEt)PtMe_3]_2$ (200 ppm de platine/masse totale).

15 Les huiles silicones utilisées sont celles décrites dans l'exemple 1 dans un rapport molaire Si-H/Si-Vi de 1,7.

On dissout le catalyseur dans un minimum de toluène sec et on l'ajoute à l'huile silicone à motifs Si-Vi. On fait ensuite barboter de l'oxygène dans ce mélange (1 min, 25° C) et on introduit ensuite l'huile silicone à motifs Si-H. L'essai est réalisé à 25° C

20 sous une irradiation UV (lampe au mercure moyenne pression d'une puissance de 80 W/cm). L'épaisseur du film est de 24 μm .

La courbe C₁ correspond à l'essai avec O₂ et la courbe C₂ constitue le témoin négatif sans O₂.

25 EXEMPLE 9 : INFLUENCE DE L'ADDITION DE SEL D'AMMONIUM.

La fig. 8 ci-après représente l'influence de l'addition d'un sel d'ammonium, par exemple le BrN(n-Octyl)₄ (2000 ppm/masse totale), dans le milieu réactionnel d'hydrosilylation des huiles silicones Si-H/Si-Vi. Les huiles silicones utilisées sont

30 celles décrites dans l'exemple 1.

Le catalyseur utilisé est le complexe $[(\text{EtO-CO-CH-CO-OEt})\text{PtMe}_3]_2$ (350 ppm de platine/masse totale). Le rapport molaire Si-H/SiVi est de 1,7. L'essai est réalisé à 25° C sous une irradiation UV (lampe au mercure moyenne pression d'une puissance de 80 W/cm). L'épaisseur du film est de 24 μm .

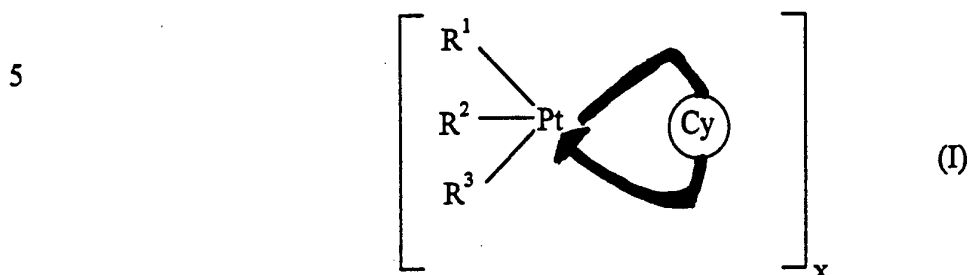
5 Légende de la fig. 8 :

o = avec $(\text{nBu})_4 \text{N}^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$

• = catalyseur seul

REVENDICATIONS :

1 - Complexes du platine de formule suivante :

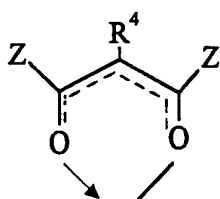


10

dans laquelle :

- Cy est l'un des deux restes cycliques (a) et (b) suivants :

Δ (a)



15

avec :

\diamond Z, Z' identiques ou différents entre eux et sélectionnés dans la liste de radicaux suivants :

20

alkyle et alcoyles en C₁-C₁₂, linéaires ou ramifiés,

trialkylsilyle, aryle, aralkyle, arylalcoyle, dont les parties alkyle sont en C₁-C₆ linéaires ou ramifiées et dont les parties aryles comprennent 1 ou 2 cycles aromatiques,

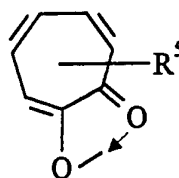
25

les susdits radicaux étant éventuellement substitués, en particulier perhalogénés,

\blacklozenge - NR'R'' avec R' et R'' identiques ou différents et représentant l'hydrogène, un alkyle en C₁-C₄ linéaire ou ramifié ou un phényle substitués ou non,

\diamond R⁴ = H, alkyle,

30

Δ (b)

5

avec $R^5 = H$, alkyle ;

- R^1, R^2, R^3 sont identiques ou différents entre eux et représentent un groupement aliphatique ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les groupements méthyle, éthyle, propyle, pentyle, hexyle, allyle, acétyle, propionyle étant préférés et le groupement méthyle étant tout particulièrement préféré.

10

- $x = 1$ ou 2

à l'exclusion des complexes (I) suivants :

- (1) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = CH_3$
 (2) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = (n) - C_3H_7$
 15 (3) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = CF_3$
 (4) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = -O - CH_3$
 (5) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = -O - C_2H_5$
 (6) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = -O - CH_3$
 (7) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = -O - C_2H_5$
 20 (8) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = CF_3$
 (9) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = CH_3, Z' = \text{phényle}$
 (10) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = C_2H_5$
 (11) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = iso-C_3H_7$
 (12) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = n-C_4H_9$
 25 (13) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = iso-C_4H_9$
 (14) $+ x = 2, R^1 = R^2 = R^3 = CH_3, Cy = (Ia), R^4 = H$, et $Z = Z' = n-C_5H_{11}$

2 - Catalyseur d'hydrosilylation entre, d'une part, des polyorganosiloxanes A ayant, par molécule, au moins un radical réactif Si-H et exempts d'atome de silicium lié à plus de deux atomes d'hydrogène, et d'autre part, des composés B présentant au moins un groupement réactif aliphatique insaturé et/ou au moins une fonction réactive, ledit catalyseur étant (thermo)photoactivable et comprenant au moins un complexe du platine,

30

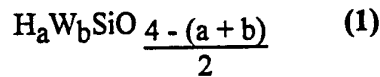
caractérisé en ce que le complexe du platine est choisi parmi les complexes (I) sans exclusion des complexes (1) à (14) donnés dans la revendication 1.

3 - Procédé d'hydrosilylation entre, d'une part, des polyorganosiloxanes A ayant, par molécule, au moins un radical réactif Si-H et exempts d'atome de silicium lié à plus de deux atomes d'hydrogène, et d'autre part, des composés B présentant, par molécule, au moins un groupement réactif aliphatique insaturé et/ou au moins une fonction réactive, dans lequel on met en oeuvre au moins un complexe du platine à titre de catalyseur,

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à faire réagir les composés A et B en présence du catalyseur selon la revendication 2 et par photoactivation.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les composés A sont choisis parmi les polyorganohydrogénosiloxanes comportant :

* des motifs de formule suivante :



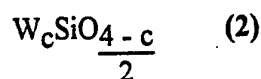
15

dans laquelle :

- les symboles W sont semblables ou différents et représentent des groupes hydrocarbonés monovalents, exempts d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisis, de préférence, parmi les groupes (cyclo) alkyles ayant de 1 à 18 atomes de carbone inclus et, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle ainsi que parmi les groupes aryles ou aralkyles en C₆-C₁₂ et, avantageusement, parmi les radicaux xyle et toyle et phényle,
- tous ces groupes étant éventuellement halogénés (fluor e.g.) et/ou hydroxylés et/ou alcoxylés.
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2, la somme (a + b) a une valeur comprise entre 1 et 3,

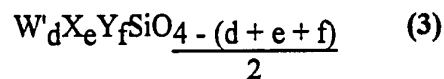
30

* et, éventuellement, d'autres motifs de formule moyenne :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

- 5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les composés B, sont sélectionnés parmi les polyorganosiloxanes comprenant des motifs semblables ou différents de formule :



dans laquelle :

- 10 Δ les symboles W' répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus pour W,
 Δ les symboles X sont semblables ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou une fonction polaire réactive, de préférence époxyfonctionnelle, reliée au silicium par un radical divalent e.g. en C₁-C₂₀ comportant éventuellement au moins un hétéroatome, les radicaux X plus particulièrement préférés étant :
- 15 3-glycidoxypropyl, 4-éthanediyle, (1,2-époxyclohexyl)...,
 Δ Les symboles Y sont semblables ou différents et représentent un reste alcényle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, reste alcényle présentant au moins une insaturation éthylénique en extrémité de chaîne et/ou dans la chaîne et éventuellement au moins un hétéroatome ;
- 20 Δ d, e et f sont égaux à 0, 1, 2 ou 3 et d + e + f = 0, 1, 2 ou 3 ;
le taux de motifs SiO_{4/2} étant inférieur à 30 % en mole.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les restes Y sont choisis parmi la liste suivante : vinyle, propényle, 3-butényle, 5-héxényle, 9-décényle, 10-undécényle, 5,9-décadiényle, 6,1,1-dodécadiényle.

- 25 7 - Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les composés B sont constitués par un mélange des produits de formule (3).

- 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le mélange réactionnel comprend des composés A, et des composés B en quantité telle que le ratio molaire SiH/groupement insaturé et/ou fonction polaire réactive soit
- 30 compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 1 et 4 et, plus préférentiellement encore, soit de l'ordre de $2,5 \pm 0,5$, le catalyseur étant présent à raison de 1 à 400, de préférence de 10 à 300 et, plus préférentiellement, de 20 à 200 ppm de platine métal, exprimés en poids par rapport aux composés A et B présents.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre au moins un photosensibilisateur possédant une énergie de triplet supérieure ou égale à 31 Kcal/mole et sélectionné parmi les produits (poly) aromatiques (éventuellement métalliques) et les hétérocycliques, de préférence dans la
5 liste de produits suivants : toluène, pyridine, ferrocène, benzène, thioxanthone, anthracène, benzophénone, cette sélection étant faite de telle sorte que les durées de vie à l'état triplet des complexes platiniques et du (des) photosensibilisateur(s) soient, de préférence, du même ordre.

10 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, caractérisé en ce que l'on ajoute au moins un agent tensioactif au milieu réactionnel, ledit agent étant de préférence un sel d'ammonium quaternaire, le bromure de tétraoctylammonium étant particulièrement préféré.

15 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'agent tensioactif est présent dans le milieu réactionnel à raison 2 à 15 fois, de préférence de 5 à 10 fois la quantité molaire de platine-métal.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 11, caractérisé en ce que l'on introduit de l'oxygène dans le milieu réactionnel avant photoactivation.

13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisé en ce que la photoactivation s'opère dans le domaine de l'ultra-violet.

20 14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 13, caractérisé en ce que la photoactivation est couplée à une thermoactivation, avantageusement à l'aide de rayonnement infrarouge et intervenant de préférence après ladite photoactivation.

15 - Composition réticulable caractérisée en ce qu'elle comporte :

- 25
- des composés A selon l'une quelconque des revendications 2 à 4,
 - des composés B selon l'une quelconque des revendications 2, 3 et 5 à 8,
 - un catalyseur selon la revendication 2.

30 16 - Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle comprend des composés A et B en quantité telle que le ratio molaire SiH/groupement insaturés et/ou fonction polaire réactive soit compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 1 et 4 et, plus préférentiellement encore, soit de l'ordre de $2,5 \pm 0,5$, le catalyseur étant présent à raison de 1 à 400, de préférence de 10 à 300 et plus préférentiellement de 20
35 présents.

17 - Composition selon la revendication 15 ou la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comprend également au moins un photosensibilisateur possédant une énergie de triplet supérieure ou égale à 31 Kcal/mole et sélectionné parmi les produits (poly) aromatiques (éventuellement métalliques) et les hétérocycliques, de préférence dans la liste de produits suivants : toluène, pyridine, férrocène, cette sélection étant faite de telle sorte que les durées de vie à l'état triplet des complexes platiniques et du (des) photosensibilisateur(s) soient, de préférence, du même ordre.

18 - Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'elle compte au moins un agent tensioactif au milieu réactionnel, ledit agent étant de préférence un sel d'ammonium quaternaire, le bromure de tétraoctylammonium étant particulièrement préféré.

19 - Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce que l'agent tensioactif est présent dans le milieu réactionnel à raison 2 à 15 fois, de préférence de 5 à 10 fois la quantité molaire de platine-métal.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No

PCT/FR 95/00329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C07F15/00 B01J31/22 C08G77/38 C08L83/04

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)
 IPC 6 C07F B01J C08G C08L

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, no.2, 1958, LETCHWORTH GB pages 1706 - 1708 A.K. CHATTERJEE 'Chelate Derivatives of Trimethylplatinum' see the whole document ---	1
Y	J. ORGANOMET. CHEM. (JORCAI,0022328X);92; VOL.441 (1); PP.159-67, DEP. CHEM., UNIV. EXETER;EXETER; EX4 4QD; UK (GB) KITE K ET AL 'Dimeric complexes of trimethylplatinum(IV) with ethyl acetoacetate, methyl acetoacetate, dimethyl malonate and diethyl malonate, and their pyridine and 2,2'-bipyridyl adducts' see the whole document ---	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1995

Date of mailing of the international search report

29.05.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Beslier, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 95/00329

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J. ORGANOMET. CHEM. (JORCAI);75; VOL.97 (2); PP.C33-C35, UNIV. EXETER;DEP. CHEM.; EXETER; ENGL. KITE K ET AL 'Proton NMR spectra of trimethylplatinum(IV) complexes with ethylacetoacetate, methylacetoacetate, diethylmalonate, and dimethylmalonate' see the whole document ---	1
Y	INORG. CHEM. (INOCAL,00201669);90; VOL.29 (11); PP.2118-22, UNIV. WEST. ONTARIO;DEP. CHEM.; LONDON; N6A 5B7; ON; CAN. (CA) YANG D S ET AL 'Electronic structure of (.beta.-diketonato)trimethylplatinum(IV) complexes from UV photoelectron spectra and SCF-MS-X.alpha. calculations' see the whole document ---	1
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 091, no. 7, 13 August 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 057171, ZHARKOVA G I ET AL 'Synthesis and physicochemical properties of chelates of trimethylplatinum with some.beta.-diketonates' see abstract & KOORD. KHIM. (KOKHDC);79; VOL.5 (5); PP.743-8, INST. NEORG. KHIM.;NOVOSIBIRSK; USSR ---	1
A	US,A,4 600 484 (TIMOTHY J. DRAHNAK) 15 July 1986 cited in the application see the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 95/00329

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4600484	15-07-86	US-A- 4510094	09-04-85
		CA-A- 1231960	26-01-88
		DE-A- 3474034	20-10-88
		EP-A, B 0146307	26-06-85
		JP-A- 5239216	17-09-93
		JP-B- 6053850	20-07-94
		JP-A- 60139756	24-07-85

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. : Internationale No
PCT/FR 95/00329

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07F15/00 B01J31/22 C08G77/38 C08L83/04

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)
CIB 6 C07F B01J C08G C08L

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, no.2, 1958, LETCHWORTH GB pages 1706 - 1708 A.K. CHATTERJEE 'Chelate Derivatives of Trimethylplatinum' voir le document en entier ---	1
Y	J. ORGANOMET. CHEM. (JORCAI,0022328X);92; VOL.441 (1); PP.159-67, DEP. CHEM., UNIV. EXETER;EXETER; EX4 4QD; UK (GB) KITE K ET AL 'Dimeric complexes of trimethylplatinum(IV) with ethyl acetoacetate, methyl acetoacetate, dimethyl malonate and diethyl malonate, and their pyridine and 2,2'-bipyridyl adducts' voir le document en entier ---	1
	-/--	

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

12 Mai 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29. 05. 95

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Beslier, L

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	J. ORGANOMET. CHEM. (JORCAI);75; VOL.97 (2); PP.C33-C35, UNIV. EXETER;DEP. CHEM.; EXETER; ENGL. KITE K ET AL 'Proton NMR spectra of trimethylplatinum(IV) complexes with ethylacetoacetate, methylacetoacetate, diethylmalonate, and dimethylmalonate' voir le document en entier ---	1
Y	INORG. CHEM. (INOCAJ,00201669);90; VOL.29 (11); PP.2118-22, UNIV. WEST. ONTARIO;DEP. CHEM.; LONDON; N6A 5B7; ON; CAN. (CA) YANG D S ET AL 'Electronic structure of (.beta.-diketonato)trimethylplatinum(IV) complexes from UV photoelectron spectra and SCF-MS-X.alpha. calculations' voir le document en entier ---	1
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 091, no. 7, 13 Août 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 057171, ZHARKOVA G I ET AL 'Synthesis and physicochemical properties of chelates of trimethylplatinum with some.beta.-diketonates' voir abrégé & KOORD. KHIM. (KOKHDC);79; VOL.5 (5); PP.743-8, INST. NEORG. KHIM.;NOVOSIBIRSK; USSR ---	1
A	US,A,4 600 484 (TIMOTHY J. DRAHNAK) 15 Juillet 1986 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 95/00329

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4600484	15-07-86	US-A- 4510094	09-04-85
		CA-A- 1231960	26-01-88
		DE-A- 3474034	20-10-88
		EP-A, B 0146307	26-06-85
		JP-A- 5239216	17-09-93
		JP-B- 6053850	20-07-94
		JP-A- 60139756	24-07-85
