

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/187030 A1

(43) Date de la publication internationale
02 novembre 2017 (02.11.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

C09D 183/06 (2006.01) C08G 77/08 (2006.01)
C08F 299/08 (2006.01)

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- la date du dépôt de la demande internationale s'inscrit dans un délai de deux mois à compter de la date d'expiration du délai de priorité (règle 26bis.3)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/000079

(22) Date de dépôt international :

02 mai 2017 (02.05.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

16 00717 29 avril 2016 (29.04.2016) FR

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

(72) Inventeurs : **MALIVERNEY, Christian** ; La Bigaudière,
69690 Saint Julien sur Bibost (FR). **BACHIR, Hassene** ; 9,
rue de l'Espérance, 69120 Vaulx en Velin (FR).

(74) Mandataire : **MEKKI, Boualem** ; Bluestar Silicones
France SAS, Service Brevets, 55 avenue des Frères Perret,
69190 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF ORGANOPOLYSILOXANES HAVING (METH)ACRYLATE FUNCTIONS

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

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

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



WO 2017/187030 A1

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

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

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

15

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

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

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

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

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

Il est connu que des organopolysiloxanes à fonction méth(acrylate) sont obtenus industriellement par réaction entre un organopolysiloxane fonctionnalisé par des groupes époxy et de l'acide (méth)acrylique en présence d'un catalyseur à base de chrome. L'acide (méth)acrylique réagit avec le groupe époxy pour former un monoester de l'acide (méth)acrylique comportant un groupe hydroxyle en position vicinale. Cette réaction est décrite dans l'exemple comparatif 2 du brevet FR 2632960 où un organopolysiloxane avec des fonctions époxy réagit avec l'acide acrylique en présence du 2-ethylhexanoate de chrome III comme catalyseur pour obtenir un organopolysiloxane avec des fonctions acrylates. Aucun solvant n'est utilisé pour la mise en œuvre de cette réaction et une durée de réaction de 30 heures à 100°C est décrite. Lorsque nous avons reproduit l'enseignement de cette référence nous avons constaté que le milieu réactionnel était hétérogène sûrement à cause du manque de solubilité du catalyseur dans les organopolysiloxanes. Dès que le milieu réactionnel n'est pas agité, un dépôt se forme ce qui est un inconvénient majeur pour sa mise en œuvre industrielle car les dépôts dans les installations peuvent conduire à des bouchages et il faut mettre en œuvre des systèmes de rinçage et de nettoyage de réacteurs et tuyaux complexes pour gérer ce risque. Le brevet EP 1276825-B1 nous enseigne également la préparation d'organopolysiloxanes à fonction acrylate par réaction entre un organopolysiloxane ayant des fonctionnalités époxy et l'acide acrylique en présence d'acétate de chrome(III) et de deux solvants dont un alcool. Néanmoins le rendement et la sélectivité de ce procédé peuvent être améliorés. De plus, les compositions comprenant les organopolysiloxanes à fonction acrylate obtenus selon l'enseignement du brevet EP 1276825 présentent une odeur désagréable gênante pour les utilisateurs de ces compositions.

Dans ce contexte, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de mettre au point un procédé de préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates avec un rendement amélioré et une durée de réaction optimisée, par exemple inférieure à 10 heures, et ne présentant pas d'odeur désagréable.

3

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates avec une mise en œuvre aisée lors de la production industrielle minimisant les risques de bouchage de l'installation.

5 Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'organopolysiloxanes fonctionnalisés par des groupes (méth)acrylates dont la mise en œuvre industrielle est maîtrisée en diminuant la concentration en catalyseur.

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

15 Un autre objectif de cette invention est de fournir un procédé pour réaliser un revêtement silicone sur un substrat avec de bonnes propriétés d'accrochage ou adhérence sur le substrat.

Tous ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui
20 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 comprise entre 50 et 130°C, de préférence
25 entre 70 et 130°C et encore plus préférentiellement entre 90 et 125°C, au moins un organopolysiloxane **B** comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux, **en absence d'alcool** et en présence :

- d'un catalyseur **C** qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III),
- 30 - d'au moins 4,5% poids par rapport au poids total du milieu réactionnel de cette étape a) d'un solvant **S** et
- d'au moins 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) et

35 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 en absence d'alcool et notamment en absence de butanol.

Par le terme solvant, on entend un solvant non réactif. Par conséquent le solvant **S** est différent de l'organopolysiloxane **B**, de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de préparation de la composition **X** selon l'invention est réalisé en absence d'acide carboxylique exempt de double liaison. Comme acide carboxylique exempt de double liaison on peut citer les acides alkylcarboxyliques ayant de 2 à 11 atomes de carbone. Des exemples de tels acides monocarboxyliques sont l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide pivalique, l'acide 2,2-diméthylbutyrique, l'acide 2,2diméthylvalérique, l'acide acétoacétique, l'acide isooctanecarboxylique, l'acide isododécanecarboxylique, l'acide scorbiqque et l'acide undécanoïque et notamment d'acide acétique. De préférence, le procédé de préparation de la composition **X** selon l'invention est réalisé en absence d'acide acétique.

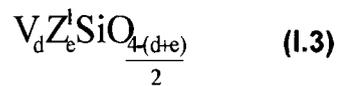
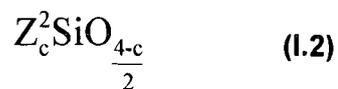
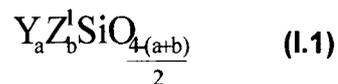
Le procédé de préparation de la composition **X** selon l'invention présente comme avantages d'obtenir un rendement amélioré en organopolysiloxane **A**. Il est du mérite des inventeurs d'avoir identifié que la mise en œuvre du procédé en absence de solvant alcoolique permet d'obtenir un meilleur rendement en organopolysiloxane **A**. De plus, ce procédé présente l'avantage d'avoir à l'étape a) un milieu réactionnel homogène et limpide simplifiant sa mise en œuvre industrielle, limitant le risque de bouchage des installations et par conséquent améliorant les conditions d'hygiène et sécurité. Par ailleurs, le procédé selon l'invention ne modifie pas la longueur de chaîne de l'organopolysiloxane **B** de départ tout en ayant un rendement et une durée compatible avec une production industrielle. Un autre avantage du procédé selon l'invention est que la composition **X** obtenue ne présente pas d'odeur désagréable.

Un autre avantage du procédé selon l'invention est qu'à l'étape a) du procédé un taux de conversion des groupes epoxy supérieur à 98% peut être obtenu en moins de six heures. L'homme du métier saura ajuster la durée de réaction de l'étape a) du procédé selon l'invention en fonction de la température pour obtenir un taux de conversion suffisant.

5

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.2)**, **(I.3)**, et éventuellement **(I.1)** de formules suivantes:



dans lesquelles :

10

- 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

15

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

20

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

25

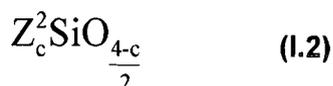
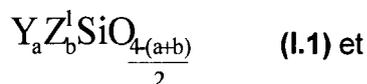
- les symboles V, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe (méth)acrylate, ledit groupe hydrocarboné V ayant de préférence de 5 à 23 atomes de carbone inclus, et,

30

6

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

L'organopolysiloxane **B** comprend des motifs siloxyles (I.1) et (I.2) de formules
5 suivantes:

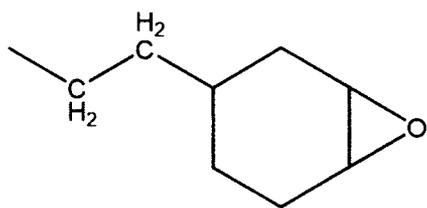


dans lesquelles :

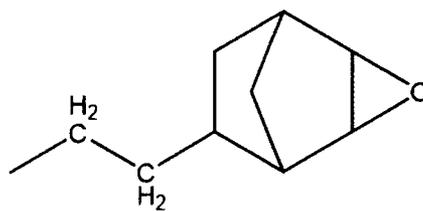
- a= 1 ou 2, b= 0, 1 ou 2 et a+b= 1, 2 ou 3,
- 10 - c = 0, 1, 2 ou 3,
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit groupe hydrocarboné Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone inclus, et, plus préférentiellement encore Y est choisi parmi le groupe
15 constitué par un alkylglycidyléther, un époxyalkyle linéaire, ramifié ou cyclique, un époxyalcényle linéaire, ramifié ou cyclique et un glycidyl-ester d'acide carboxylique;
- les symboles Z¹ et Z², identiques ou différents, représentent, un
20 groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 30 atomes de carbone et de préférence choisi parmi le groupe constitué par les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et encore plus préférentiellement choisis parmi le groupe constitué par un groupe méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-
25 trifluoropropyle, xylyle, toluyle et phényle, et
- ledit organopolysiloxane **B** comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.1).

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

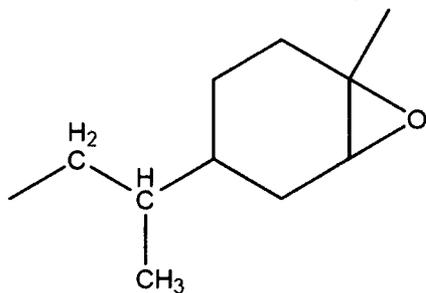
7



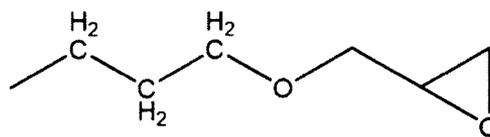
(R-1)



(R-2)

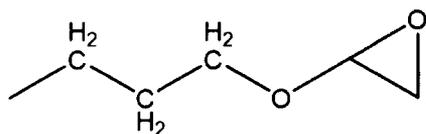


(R-3)

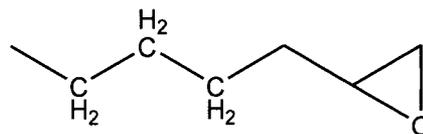


(R-4)

5



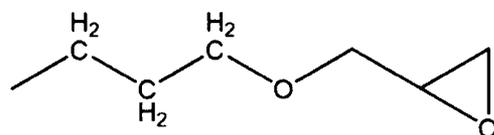
(R-5)



(R-6)

10

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, dans le motif siloxyle (I.1) le symbole Y est le groupe hydrocarboné (R-4) de formule suivante :



(R-4)

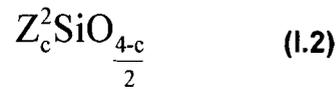
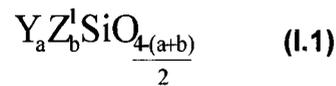
15

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

20

De préférence l'organopolysiloxane B a une structure linéaire et comprend des motifs siloxyles (I.1) et (I.2) de formules suivantes:

8



dans lesquelles :

5

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

- c = 2 ou 3,

10

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

15

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

20

- ledit organopolysiloxane **B** comprenant, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.1).

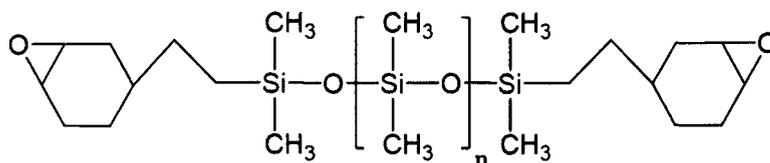
25

Lorsqu'il s'agit d'un polymère linéaire, l'organopolysiloxane **B** est essentiellement constitué de motifs siloxyles « D » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles Y₂SiO_{2/2}, YZ¹SiO_{2/2} et Z²₂SiO_{2/2}, et de motifs siloxyles « M » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles Y₃SiO_{1/2}, YZ¹₂SiO_{1/2}, Y₂Z¹SiO_{1/2} et Z²₃SiO_{1/2}. Les symboles Y, Z¹ et Z² sont tels que décrits ci-dessus.

30

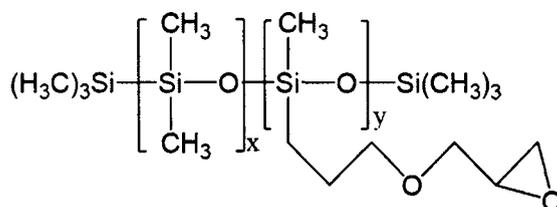
Selon un mode préféré de l'invention, l'organopolysiloxane **B** est essentiellement constitué de motifs siloxyles « D » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles YZ¹SiO_{2/2} et Z²₂SiO_{2/2}, et de motifs siloxyles « M » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles YZ¹₂SiO_{1/2} et Z²₃SiO_{1/2}. Les symboles Y, Z¹ et Z² sont tels que décrits ci-dessus.

10



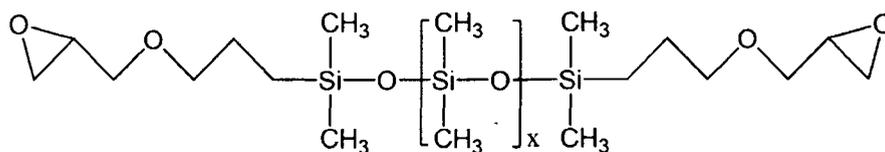
(B-2) dans laquelle n est compris entre 0 et 250.

5



(B-3) dans laquelle x est compris entre 10 et 300 et y est compris entre 2 et 30, de préférence entre 2 et 15, et

10



(B-4) 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 **B** total ou partiel peut être recherché. Il peut ainsi être obtenu un organopolysiloxane **A** comprenant des fonctions époxy et des fonctions (méth)acrylate qui peut être utilisé par exemple comme modulateur d'adhésion ou comme promoteur d'adhésion ou un organopolysiloxane **A** comprenant uniquement ou essentiellement des fonctions (méth)acrylate utilisé par exemple comme constituant essentiel des compositions silicones réticulables par voie radicalaire pour produire un élastomère. Le ratio molaire **R** entre l'acide (méth)acrylique et les fonctions époxy de l'organopolysiloxane **B** mis en œuvre dans le procédé sera adapté en conséquence.

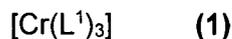
Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, à l'étape a) le ratio molaire **R** entre l'acide (méth)acrylique et le ou les groupes époxy portés par l'organopolysiloxane **B** est supérieur à 1 et de préférence compris entre 1,05 et 1,50, et encore plus préférentiellement compris entre 1,05 et 1,20.

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

5 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 **B** est supérieur à 1 et de préférence compris entre 1,05 et 1,50, et encore plus préférentiellement compris entre 1,05 et 1,20.

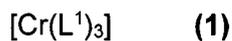
10 Le catalyseur **C** est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III).

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



15 dans laquelle les symboles L^1 , identiques ou différents, représentent un anion carboxylate.

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



20 dans laquelle les symboles L^1 sont des ligands, identiques ou différents, choisis dans le groupe des anions carboxylates, ayant de 1 à 40 atomes de carbone.

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

- les anions dérivés des acides carboxyliques aliphatiques tels que les anions: méthanoate ou formiate $[\text{H-COO}]^-$, éthanoate ou acétate $[\text{CH}_3\text{-COO}]^-$, propanoate ou propionate $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COO}]^-$, butanoate ou butyrate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-COO}]^-$, pentanoate ou valérate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-COO}]^-$, hexanoate ou caproate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-COO}]^-$, heptanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_5\text{-COO}]^-$, octanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_6\text{-COO}]^-$, 2-éthylhexanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-COO}]^-$, nonanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-COO}]^-$, décanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_8\text{-COO}]^-$, undécanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_9\text{-COO}]^-$, dodécanoate ou laurate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{10}\text{-COO}]^-$, tridécanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{11}\text{-COO}]^-$, tétradécanoate ou myristate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{12}\text{-COO}]^-$, pentadécanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{13}\text{-COO}]^-$, hexadécanoate ou palmitate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{14}\text{-COO}]^-$, heptadécanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{15}\text{-COO}]^-$, octadécanoate ou stéarate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{16}\text{-COO}]^-$, nonadécanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{17}\text{-COO}]^-$, éicosanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{18}\text{-COO}]^-$, hénéicosanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{19}\text{-COO}]^-$, docosanoate ou béhénate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{20}\text{-COO}]^-$, tricosanoate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{21}\text{-COO}]^-$, tétracosanoate ou lignocérate $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_{20}\text{-COO}]^-$,

- (CH₂)₂₂-COO]⁻, pentacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₃-COO]⁻, hexacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₄-COO]⁻, acide heptacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₅-COO]⁻, octacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₆-COO]⁻, nonacosanoate [CH₃-(CH₂)₂₇-COO]⁻, triacontanoate [CH₃-(CH₂)₂₈-COO]⁻, hentriacontanoate [CH₃-(CH₂)₂₉-COO]⁻, dotriacontanoate [CH₃-(CH₂)₃₀-COO]⁻,
 5 palmitoléate [CH₃-(CH₂)₅-CH=CH-(CH₂)₇-COO]⁻, oléate [CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COO]⁻, linoléate [CH₃-(CH₂)₄-(CH=CHCH₂)₂-(CH₂)₆-COO]⁻, linoléate [CH₃-CH₂-(CH=CHCH₂)₃-(CH₂)₆-COO]⁻, arachidonate [CH₃-(CH₂)₄-(CH=CHCH₂)₄-(CH₂)₂-COO]⁻,
- les anions dérivés des acides carboxyliques aliphatiques substitués tels que par
 10 exemple le néopentanoate ou pivalate [(CH₃)₃C-COO]⁻, le néononanoate [(CH₃)₃C-(CH₂)₄-COO]⁻, ou encore les isomères de structure en C₁₀ suivants, pris seuls ou en mélange (néodécanoate): 7,7-diméthyl-octanoate [(CH₃)₃C-(CH₂)₅-COO]⁻, 2,2-diméthyl-octanoate [CH₃-(CH₂)₅-C(CH₃)₂-COO]⁻, 2,2,3,5-tétraméthylhexanoate [(CH₃)₂CH-CH₂-CH(CH₃)-C(CH₃)₂-COO]⁻, 2,5-diméthyl-2-éthylhexanoate [(CH₃)₂CH-(CH₂)₂-C(CH₃)(C₂H₅)-COO]⁻,
 15 2,2-diéthylhexanoate [CH₃-(CH₂)₃-C(C₂H₅)₂-COO]⁻, 2,4-diméthyl-2-isopropylpentanoate [(CH₃)₂CH-CH₂-C(CH₃)(i-propyl)-COO]⁻,
 - les anions carboxylates correspondant de l'acide VersaticTM 10 (vendu par la société Momentive) de formule brute [C₁₀H₁₉O₂]⁻ et de formule linéaire [(R₁)(R₂)C(CH₃)-COO]⁻ avec les symboles R₁ et R₂ qui sont des alkyles,
 - 20 • les anions dérivés des acides carboxyliques aromatiques tels que les anions de type benzoate, phénylacétate, phénylpropionate ou phénylbutyrate,
 - les anions dérivés des acides carboxyliques comprenant une insaturation comme l'anion acrylate, l'anion méthacrylate, et
 - les anions naphthénate.
- 25 Les anions naphthénates en C₁₀ à C₂₀ sont les anions correspondant des acides naphthéniques. Les acides naphthéniques sont des sous-produits de l'extraction des sables bitumineux et se retrouvent principalement dans les résidus de sables bitumineux. Les mélanges commerciaux d'acides naphthéniques sont utilisés comme solvants, détergents et agents de récupération de caoutchouc. Il peut s'agir de mélange d'acides
 30 carboxyliques monocycliques et/ou bicycliques.

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

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le catalyseur **C** est un carboxylate de chrome au degré d'oxydation (III) choisi parmi le groupe constitué par l'acrylate de chrome (III), le méthacrylate de chrome (III), l'acétate de chrome (III), le 2-ethylhexanoate de chrome (III), le néodécanoate de chrome (III) et leurs mélanges.

5

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

10 Selon un mode de réalisation, la concentration en catalyseur **C** exprimée en % molaire par rapport aux groupes époxy de l'organopolysiloxane **B** 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.

15

Selon un mode préféré de l'invention à l'étape a) le solvant **S** est choisi parmi le groupe constitué par la méthylisobutyrcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

20 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 méthylisobutyrcétone, la méthyléthylcétone, le toluène, le xylène, le chlorobenzène et leurs mélanges.

Plus préférentiellement le solvant **S** est la méthylisobutyrcétone.

25 Encore plus préférentiellement dans le procédé selon l'invention il n'y a pas d'autre solvant que la méthylisobutyrcétone.

30 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 entre 4,5 et 20% massique, de préférence entre 4,5 et 15% massique, plus préférentiellement entre 5 et 15% massique, et encore plus préférentiellement entre 5 et 13% massique par rapport au poids total du milieu réactionnel mis en œuvre à ladite étape a) du procédé.

35 Si la quantité de solvant **S** est inférieure à 4,5% massique par rapport au poids total du milieu réactionnel mis en œuvre à l'étape a) du procédé selon l'invention, le milieu réactionnel de l'étape a) est hétérogène ce qui complique sa mise en œuvre

industrielle car des risques d'encrassement et de bouchage des conduites industrielles apparaissent.

5 Si la quantité de solvant **S** est supérieure à 20% massique par rapport au poids total 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% pourrait augmenter.

10 Selon un mode préférentiel 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 **B**.

15 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 alkyldiphénylaminés comme par exemple la phénothiazine. De préférence, on utilise comme inhibiteur de polymérisation de l'acide (méth)acrylique
20 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% poids par rapport à l'organopolysiloxane **B** et encore plus préférentiellement entre 0,01 et 0,5%.

25 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.

30 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).

15

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

- 5 a) on fait réagir à une température comprise 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 **B** comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux, en absence d'alcool et en présence :
- d'un catalyseur **C** qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III),
 - 10 - d'au moins 4,5% poids par rapport au poids total du milieu réactionnel de cette étape a) d'un solvant **S** et
 - d'au moins 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),
- 15 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**.

20 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 balayage d'air sec.

25

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

30 Un dernier 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 :
 - 35 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 fait réticuler ladite composition **W** par exposition à un rayonnement.

5

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.

10

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

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

15

chauffage.

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

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

20

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

25

Ce procédé est particulièrement adapté pour préparer un revêtement silicone anti-adhérent sur un substrat qui est un support souple en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en

30

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.

35

Pour polymériser des organopolysiloxanes fonctionnalisées par des groupements (méth)acrylate, l'homme du métier saura choisir un photoamorceur radicalaire approprié absorbant les radiations lumineuses de longueur d'onde inférieure à 400 nm. Comme

exemple de photoamorceurs radicalaires on peut citer : les α -hydroxycétones, les benzoïnes éther et les cétones α -amino aromatiques . A titre d'exemples de photoamorceur radicalaire, on citera notamment les produits suivants:

5 isopropylthioxanthone ; benzophénone ; camphorquinone ; 9-xanthénone ; anthraquinone ; 1-4 dihydroxyanthraquinone; 2-méthylanthraquinone; 2,2'-bis(3-hydroxy-1,4-naphtoquinone); 2,6-dihydroxyanthraquinone ; 1-hydroxycyclohexylphénylcétone ; 1,5-dihydroxyanthraquinone; 1,3-diphényl-1,3-propanedione; 5,7-dihydroxyflavone; dibenzoylperoxyde; acide 2-benzoylbenzoïque; 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone; 2-phénylacétophénone; oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine; anthrone;

10 oxyde de bis(2,6 diméthylbenzoyl)-2,4,4-triméthylpentylphosphine ; 4,4'-diméthoxybenzoïne; phénanthrènequinone; 2-éthylanthraquinone; 2-méthylanthraquinone; 1,8-dihydroxyanthraquinone; dibenzoylperoxyde; 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone; benzoïne; 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone; benzaldéhyde; 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone; benzoylacétone, éthyl(2,4, 6-

15 trimethylbenzoyl)phenylphosphinate et leur mélanges.

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

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

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

25

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

Conviennent notamment comme dérivés organiques (méth)acrylates, les composés (méth)acrylates époxydés, (meth)acryloglycéropolyesters, (méth)acrylo-

30 urétanes, (méth)acrylopolyéthers, (méth)acrylopolyesters, et (méth)acrylo-acryliques. Sont plus particulièrement préférés le triacrylate de triméthylolpropane, le diacrylate de tripropylène glycol et le tétraacrylate de pentaérythritol.

Selon une variante préférée de l'invention, l'additif utilisé est un silicone à

35 fonction(s) (méth)acrylate(s). A titre représentatif de fonctions (méth)acrylates portées par le silicone et convenant tout particulièrement à l'invention, on peut plus particulièrement

citer les dérivés acrylates, méthacrylates, éthers de (méth)acrylates et esters de méth(acrylates) liés à la chaîne polysiloxane par une liaison Si-C. De tels dérivés acrylates sont notamment décrits dans les brevets EP 281 718, FR 2 632 960 et EP 940 458.

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

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

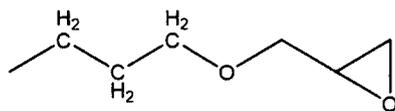
- 10 La présente invention est illustrée ci-après par des exemples non limitatifs.

Exemples :

- 15 **1- Préparation des compositions comprenant des organopolysiloxanes comportant des groupes acrylates.**

Dans un réacteur de 250 ml muni d'une agitation par barreau magnétique, d'un réfrigérant, d'une arrivée d'air et d'une gaine thermométrique, sont chargés sous agitation :

- 20 - 130 g d'une huile polydiméthylsiloxane **H** fonctionnalisé par des groupes époxy avec une viscosité dynamique à 25 °C d'environ 60 mPa.s. Cette huile contient des groupe hydrocarbonés Y comprenant un groupe époxy de formule **(R-4)** suivante :



(R-4)

- 25 La teneur molaire en époxy dans l'huile **H** est de 232 mmol pour 100g ce qui correspond à une quantité de groupes époxy par molécule comprise entre 2 et 15.

- 30 - 25 g d'acide acrylique,
 - 0,086 g d'acétate de chrome III,
 - 0,039 g d'éther méthylique de l'hydroquinone (MEHQ), et
 - des quantités variables de solvant (voir tableau 1).

L'agitation est ajustée à 700 tours/min, puis le réacteur est chauffé à 115°C avec une plaque chauffante en aluminium pendant qu'un débit d'air d'environ 130 ml/h est

maintenu. Des prélèvements sont réalisés au cours du temps pour mesurer le taux de conversion (ou de transformation) des groupes époxy par potentiométrie. Après 3h30 de réaction le mélange est dévolatilisé sous vide (progressivement jusqu'à 1 mbar) 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 acrylate 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 d'époxy introduit initialement multiplié par 100.

La sélectivité d'acrylation 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 1 suivant.

15

Tableau 1

Essais	Solvant MIBK (% pds)	Solvant n-butanol (% pds)	Milieu réactionnel	Taux conversion epoxy (%)	Rendement acrylation (%)	Sélectivité acrylation (mol%)
Comparatif 1	4,6	5,7	Homogène & limpide	98,5	93	94,4
Comparatif 2	0	0	Hétérogène et trouble	99	96,5	97,5
Comparatif 3	2	0	Hétérogène et trouble à	nd	nd	nd
Comparatif 4	4	0	Légèrement Hétérogène et trouble	99,1	97,6	98,5
Invention 2	7	0	Homogène & limpide	98,8	98,4	99,6
Invention 3	10	0	Homogène & limpide	98,5	97,2	98,7

Ces essais montrent que le procédé selon l'invention permet d'obtenir un bon rendement et une bonne sélectivité d'acrylation avec un milieu réactionnel homogène et limpide à l'étape a) du procédé. La composition obtenue après dévolatilisation est également homogène et ne présente pas d'odeur désagréable.

Pour l'essai comparatif 1 en présence de deux solvants (MIBK et n-butanol) le milieu réactionnel est homogène et limpide mais la sélectivité d'acrylation est inférieure

20

à 95% et le rendement d'acrylation n'est que de 93%. De plus la composition obtenue présente une odeur désagréable.

Pour les essais comparatifs 2, 3 et 4, le milieu réactionnel est trouble et hétérogène ce qui n'est pas souhaitable pour une mise en œuvre industrielle.

5

Tableau 2

Essais	Solvant MIBK (% pds)	Solvant n-butanol (% pds)	Viscosité mPa.s ⁻¹	Mw g/mol
Comparatif 1	4,6	5,7	570	3790
Comparatif 2	0	0	673	4500
Comparatif 3	2	0	nd	nd
Comparatif 4	4	0	675	4500
Invention 2	7	0	656	4350
Invention 3	10	0	648	4170

Pour caractériser les compositions obtenues lors de chaque essai masse moléculaire moyenne en poids (Mw) a été mesurée par analyse GPC. On constate que les compositions obtenues lors des essais comparatifs 2 et 4 ont la viscosité et la masse moléculaire moyenne plus élevée ce qui peut être un indicateur d'une présence plus importante de traces produits de couplage issus de la réaction secondaire entre un groupe époxy et la fonction hydroxyle de l'hydroxylacrylate.

15

Les essais selon l'invention permettent d'obtenir le compromis recherché c'est-à-dire un procédé où le milieu réactionnel est homogène et limpide qui permet d'obtenir de très bons rendements et sélectivités en acrylation tout en maîtrisant les réactions secondaires de couplage.

20

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

A 70 g d'une huile polydiméthylsiloxane avec des motifs acrylates vendue sous le nom commercial de SILCOLEASE® UV POLY 110 (viscosité 880 mPa.s et 5,7% poids de groupe acrylate) sont ajoutés 30 g des compositions comprenant des polyorganosiloxanes à fonction acrylate obtenus selon les essais ci-dessus (voir tableau

25

21

1 et 2) et 2 g d'un photoamorceur radicalaire qui est l'éthyl (2,4,6-triméthylbenzoyl) phénylphosphinate.

Chacune de ces formulations est enduite sur un film LDPE GLD2 de la société Granger avec un taux de dépôt compris entre 0,9 et 1,1 g/m². Les échantillons de film
5 enduit sont réticulés par une lampe UV de puissance 100 W/cm. La vitesse de défilement des échantillons enduits sous la lampe UV est de 200 m/min.

La qualité de la polymérisation et l'accrochage du revêtement ont été évalués par différents tests métiers.

La mesure de « Rub-Off » utilisée pour vérifier l'adhérence sur le support et la
10 résistance à l'abrasion de la couche silicone consiste à frotter l'index sur le support siliconé pour imposer à la couche des contraintes mécaniques. On note le nombre d'aller-retour avec le doigt jusqu'à apparition du phénomène de rub-off (ou gommage), correspondant à une déchirure en lambeaux du revêtement silicone. La note de 1 indique
15 une mauvaise résistance à l'abrasion de la couche silicone et la note de 10 indique une excellente résistance à l'abrasion de la couche silicone. Ce test d'application est noté de 1, le plus faible, à 10, le meilleur résultat.

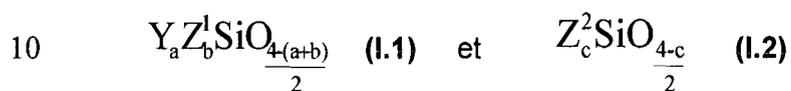
Les échantillons selon l'invention présentent d'excellentes performances d'accrochage largement supérieures au comparatif 1.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation d'une composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, ledit procédé
5 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 **B** comprenant au moins un groupe époxy avec de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique ou un mélange des deux, en
10 absence d'alcool et en présence :
- d'un catalyseur **C** qui est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III),
 - d'au moins 4,5% poids par rapport au poids total du milieu réactionnel de cette étape a) d'un solvant **S** et
 - 15 - 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) et
- c) on obtient ladite composition **X** comprenant au moins un organopolysiloxane
20 **A**.
2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel à l'étape a) le ratio molaire entre l'acide acrylique et le ou les groupes époxy portés par l'organopolysiloxane **B** est supérieur à 1 et de de préférence compris entre 1,05 et 1,50, et encore plus préférentiellement entre 1,02 et 1,20.
25
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la teneur en solvant **S** mise en œuvre à l'étape a) est comprise entre 4,5 et 20% massique, de préférence entre 4,5 et 15% massique et encore plus préférentiellement entre 5 et 15% massique, par rapport au poids total du milieu réactionnel mis en œuvre à ladite étape a) du
30 procédé.
4. Procédé selon les revendications 1 ou 2 dans lequel le catalyseur **C** est un complexe de chrome au degré d'oxydation (III) de formule **(1)** suivante
- $$[\text{Cr}(\text{L}^1)_3] \quad (1)$$
- 35 dans laquelle les symboles L^1 identiques ou différents représentent un anion carboxylate.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel le catalyseur **C** est un carboxylate de chrome au degré d'oxydation (III) choisi parmi le groupe constitué par l'acrylate de chrome (III), le méthacrylate de chrome (III), l'acétate de chrome (III), le 2-ethylhexanoate de chrome (III), le néodécanoate de chrome (III) et leurs mélanges.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'organopolysiloxane **B** comprend des motifs siloxyles (I.1) et (I.2) 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

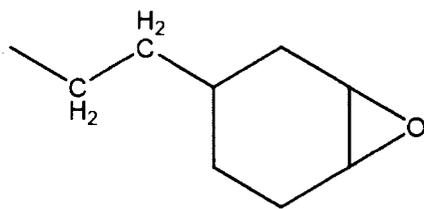
- les symboles Y, identiques ou différents, représentent un groupe hydrocarboné comprenant un groupe époxy et comprenant éventuellement en outre un ou plusieurs hétéroatomes tel qu'un atome d'oxygène, ledit groupe hydrocarboné Y ayant de préférence de 2 à 20 atomes de carbone inclus, et, plus préférentiellement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

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

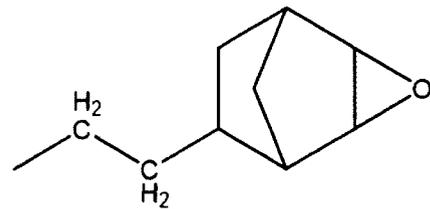
ledit organopolysiloxane **B** comprend, par molécule, au moins deux atomes de silicium et au moins un motif siloxyle (I.1).

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

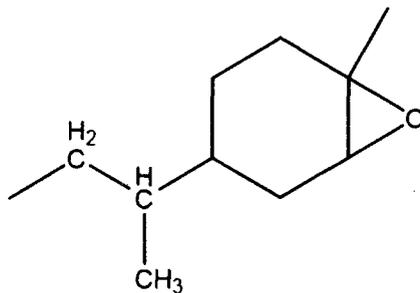
24



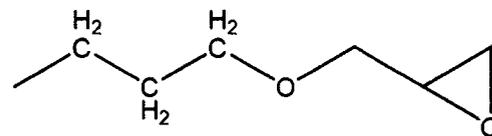
(R-1)



(R-2)

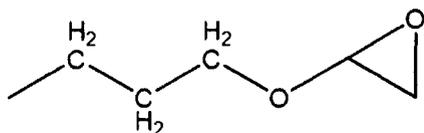


(R-3)

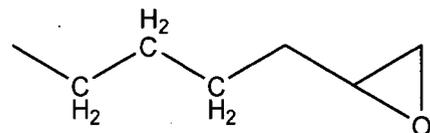


(R-4)

5



(R-5)



(R-6)

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'organopolysiloxane **B** contient de 1 à 60% poids de groupes hydrocarbonés **Y** comprenant un groupe époxy, de préférence de 1 à 30% poids et encore plus préférentiellement de 1 à 15% poids.
9. Procédé selon la revendication 1 dans lequel 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.
10. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'étape a) le solvant **S** est la méthylisobutylcétone.
11. Composition **X** susceptible d'être obtenue par le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.
12. Procédé pour réaliser un revêtement sur un substrat comprenant les étapes suivantes:

25

- a) on prépare une composition **X** selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 10,
- b) on prépare une composition silicone **W** réticulable par voie radicalaire comprenant :
- 5 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 fait réticuler ladite composition **W** par exposition à un rayonnement.
- 10
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le rayonnement est de la lumière ultraviolette.
14. Procédé selon les revendications 12 ou 13 dans lequel l'étape d) de réticulation a
- 15 lieu à une température comprise entre 40 et 100°C.
15. Procédé selon les revendications 12 à 14 où le substrat est en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate, en polyuréthane ou en fibres de verre
- 20 non tissés.
16. Substrat comportant au moins un revêtement susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que décrit dans les revendications 12 à 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/000079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D183/06 C08F299/08 C08G77/08
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D C08F C08G
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/77240 A2 (RHODIA [US]) 18 October 2001 (2001-10-18) example 1	1,3-8, 11-16
X	FR 2 632 960 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 22 December 1989 (1989-12-22) example 2 page 20, line 17 page 20, lines 31-37	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 7 June 2017	Date of mailing of the international search report 19/06/2017
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Queste, Sébastien
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2017/000079

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Brain Research Young Investigator Awards ED - Lansky Petr; Rospars Jean-Pierre; Christodoulou Chris", BRAIN RESEARCH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 1097, no. 1, 30 June 2006 (2006-06-30), page vii, XP005531608, ISSN: 0006-8993, DOI: 10.1016/S0006-8993(06)01601-5 column 4, lines 12-14 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/000079

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0177240	A2	18-10-2001	AT 276324 T	15-10-2004
			AU 5321401 A	23-10-2001
			BR 0109982 A	25-02-2003
			CA 2405541 A1	18-10-2001
			DE 60105580 D1	21-10-2004
			DE 60105580 T2	29-09-2005
			EP 1276825 A2	22-01-2003
			MX PA02009770 A	27-05-2003
			NO 20024884 A	06-12-2002
			US 6548568 B1	15-04-2003
			WO 0177240 A2	18-10-2001
FR 2632960	A1	22-12-1989	DE 3820294 C1	05-10-1989
			FR 2632960 A1	22-12-1989
			GB 2222596 A	14-03-1990
			JP H0245533 A	15-02-1990
			JP H0786186 B2	20-09-1995
			US 4978726 A	18-12-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/000079

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C09D183/06 C08F299/08 C08G77/08 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C09D C08F C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 01/77240 A2 (RHODIA [US]) 18 octobre 2001 (2001-10-18) exemple 1	1,3-8, 11-16
X	FR 2 632 960 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH [DE]) 22 décembre 1989 (1989-12-22) exemple 2 page 20, ligne 17 page 20, lignes 31-37	1-16
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 7 juin 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 19/06/2017
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 Queste, Sébastien

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>"Brain Research Young Investigator Awards ED - Lansky Petr; Rospars Jean-Pierre; Christodoulou Chris", BRAIN RESEARCH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 1097, no. 1, 30 juin 2006 (2006-06-30), page vii, XP005531608, ISSN: 0006-8993, DOI: 10.1016/S0006-8993(06)01601-5 colonne 4, lignes 12-14 -----</p>	1-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/000079

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0177240	A2	18-10-2001	AT 276324 T 15-10-2004
			AU 5321401 A 23-10-2001
			BR 0109982 A 25-02-2003
			CA 2405541 A1 18-10-2001
			DE 60105580 D1 21-10-2004
			DE 60105580 T2 29-09-2005
			EP 1276825 A2 22-01-2003
			MX PA02009770 A 27-05-2003
			NO 20024884 A 06-12-2002
			US 6548568 B1 15-04-2003
			WO 0177240 A2 18-10-2001
FR 2632960	A1	22-12-1989	DE 3820294 C1 05-10-1989
			FR 2632960 A1 22-12-1989
			GB 2222596 A 14-03-1990
			JP H0245533 A 15-02-1990
			JP H0786186 B2 20-09-1995
			US 4978726 A 18-12-1990