

⑫

**BREVET D'INVENTION**

**B1**

⑤④ Composition silicone réticulable par irradiation comprenant du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> comme catalyseur.

②② Date de dépôt : 28.04.22.

③③ Priorité :

⑥③ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 03.11.23 Bulletin 23/44.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 04.07.25 Bulletin 25/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑦① Demandeur(s) : **ELKEM SILICONES FRANCE SAS**  
*Société par actions simplifiée (SAS) —FR,  
ACTIVATION Société par Action Simplifiée à Associé  
Unique FR, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON  
1 Etablissement public national à caractère scientifique  
culturel et professionnel FR, CENTRE NATIONAL DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -  
Etablissement Public, Scientifique et Technologique  
(EPST) FR et ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE  
PHYSIQUE ELECTRONIQUE DE LYON Association  
déclarée — FR.*

⑦② Inventeur(s) : **YSACCO Cédric, RAYNAUD Jean,  
MONTEIL Vincent, BOSSET Cyril, HENRYON Vivien,  
MONBRUN Jérôme et THEIL Perrine.**

⑦③ Titulaire(s) : **ELKEM SILICONES FRANCE SAS (SAS),  
ACTIVATION (SASU), UNIVERSITE CLAUDE BERNARD  
LYON 1 (EPSCP), CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - (EPST), ECOLE  
SUPERIEURE DE CHIMIE PHYSIQUE ELECTRONIQUE DE  
LYON Association déclarée.**

⑦④ Mandataire(s) : **Plasseraud IP.**



## Description

### Titre de l'invention : Composition silicone réticulable par irradiation comprenant du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> comme catalyseur

#### Domaine technique

[0001] La présente invention a pour objet une composition silicone **X** réticulable par des réactions de polyaddition pour former un élastomère silicone. En particulier, la présente invention a pour objet une composition silicone **X** réticulable par irradiation photonique catalysée par un catalyseur d'hydrosilylation **C** qui est du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>.

#### Arrière-plan technologique

[0002] Les compositions silicones réticulables par des réactions de polyaddition sont généralement réticulées thermiquement en présence d'un catalyseur au platine, en particulier le catalyseur de Karstedt. Cependant, depuis plusieurs années, des compositions réticulables par irradiation ont été développées. Ce type de composition réticulable par irradiation est notamment très utile pour des applications de type « coating », où un support est recouvert d'un revêtement silicone. De plus, ce type de procédé présente des avantages car il est moins énergivore que le procédé thermique, ce qui permet de réaliser des économies. C'est particulièrement vrai lorsque l'irradiation est effectuée par des systèmes UV-LED.

[0003] La demande de brevet WO9525734 décrit des complexes organoplatiniques photoactifs pour la réticulation par hydrosilylation d'organopolysiloxane SiH et SiVi. Ces complexes organoplatiniques photoactifs sont préparés en faisant réagir un ligand photosensible sur le complexe de Karstedt. Toutefois, les systèmes décrits dans cette demande ne permettent pas d'obtenir à la fois une bonne réactivité sous UV (réticulation rapide sous irradiation), et une bonne stabilité de la composition sans irradiation (temps de gel long sans irradiation).

[0004] Il est également connu, par exemple dans le brevet européen EP 0398701, d'utiliser le Pt(acétylacétonate)<sub>2</sub> (ou Pt(acac)<sub>2</sub>) comme catalyseur d'hydrosilylation pour des compositions silicones réticulables par irradiation. Néanmoins, le Pt(acétylacétonate)<sub>2</sub> est soupçonné de nuire à la fertilité ou au fœtus (H361-CMR Reprotoxique Cat. 2).

[0005] Par ailleurs, les systèmes décrits ci-dessus ne sont pas forcément utilisables lorsque l'irradiation est effectuée par des systèmes UV-LED. En effet, le fait de travailler avec une source de lumière en grande partie monochromatique comme les LED nécessite une conception plus précise du système photocatalytique afin de maximiser l'efficacité de l'absorption des photons, et donc la réactivité du système.

[0006] Il est donc nécessaire de développer des systèmes photocatalytiques pouvant parer à

ces désavantages.

[0007] Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants. L'un des objectifs de l'invention est la fourniture d'une composition réticulable sous irradiation UV, et notamment UV-LED.

[0008] Un autre objectif de l'invention est la fourniture d'une composition réticulable sous irradiation qui soit catalysée par un composé peu ou pas toxique.

[0009] Un autre objectif de l'invention est la fourniture d'une composition réticulable sous irradiation ayant une bonne réactivité.

### **Brève description de l'invention**

[0010] Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne en premier lieu une composition silicone **X** réticulable par irradiation comprenant :

- a. au moins un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en  $C_2-C_{12}$  liés au silicium;
- b. au moins un organopolysiloxane **B** présentant, par molécule, au moins deux motifs SiH ; et
- c. une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation **C**, qui est du  $Pt(octane-2,4-dione)_2$ .

[0011] De façon surprenante, les inventeurs ont démontré que, contrairement au  $Pt(acac)_2$ , le  $Pt(octane-2,4-dione)_2$  présentait l'avantage de ne pas être mutagène. En effet, ce composé a été analysé selon le test d'Ames : le test d'Ames est une méthode largement employée qui utilise des bactéries pour vérifier si un produit chimique donné peut provoquer des mutations dans l'ADN de l'organisme testé. De manière inattendue, le test d'Ames a été concluant : le  $Pt(octane-2,4-dione)_2$  n'induit aucune modification mutagène chez les micro-organismes testés.

[0012] De plus, le fait d'utiliser un catalyseur **C** qui est du  $Pt(octane-2,4-dione)_2$  permet d'augmenter la réactivité de la composition silicone **X** sous irradiation, et en particulier sous irradiation UV-LED. La composition silicone **X** réticule donc plus rapidement qu'avec le  $Pt(acac)_2$ . Enfin, la composition silicone **X** présente une grande stabilité lorsqu'elle n'est pas irradiée. Ainsi, il est possible de garder la composition silicone **X** non réticulée à l'abri de la lumière pendant plusieurs dizaines de jours.

[0013] La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition silicone **X** sur un support, de préférence un support textile, et
- réticulation de ladite composition par irradiation électronique ou photonique, de préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

- [0014] La présente invention a également pour objet un support revêtu susceptible d'être obtenu selon ledit procédé.
- [0015] La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition silicone **X** pour la préparation d'élastomères silicones.
- [0016] La présente invention a également pour objet un prémélange pour composition silicone comprenant :
- au moins un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> liés au silicium,
  - au moins un catalyseur d'hydrosilylation **C** qui est du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>.

### **Définitions**

- [0017] Dans la présente demande, on entend par « composition silicone réticulable par irradiation », une composition silicone comprenant au moins un organopolysiloxane capable de durcir par irradiation électronique ou photonique. Parmi les irradiations électroniques, on peut citer les expositions à un faisceau d'électrons (electron beam). Parmi les irradiations photoniques, on peut citer les expositions à un rayonnement UV ou les expositions à des rayons gamma. De préférence, l'irradiation est faite par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, ou entre 200 nm et 405 nm.
- [0018] Dans le présent texte, « UV » signifie ultra-violet. Un rayonnement ultra-violet est défini comme un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde est comprise entre environ 100 nm et environ 405 nm, soit en deçà du spectre de la lumière visible.
- [0019] De plus, dans le présent texte, « LED » est l'abrégié bien connu de l'homme du métier pour « diode électroluminescente » (également DEL en français).
- [0020] Sauf indication contraire, toutes les viscosités des huiles silicones dont il est question dans le présent exposé correspondent à une grandeur de viscosité dynamique à 25°C dite « Newtonienne », c'est-à-dire la viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, avec un viscosimètre Brookfield à un gradient de vitesse de cisaillement suffisamment faible pour que la viscosité mesurée soit indépendante du gradient de vitesse.
- [0021] Dans la présente description, le terme « textile » est un terme générique englobant toutes les structures textiles. Les textiles peuvent être constitués par des fils, fibres, filaments et/ou autres matières. Ils comprennent notamment les étoffes souples, qu'elles soient tissées, collées, tricotées, tressées, en feutre, aiguilletées, cousues, ou réalisées par un autre mode de fabrication. Par « fil », on entend par exemple un objet multifilamentaire continu, un fil continu obtenu par assemblage de plusieurs fils ou un filé de fibres continu, obtenu à partir d'un unique type de fibres, ou d'un mélange de fibres. Par « fibre », on entend par exemple une fibre courte ou longue, une fibre destinée à être travaillée en filature ou pour la fabrication d'articles non tissés ou un

câble destiné à être coupés pour former des fibres courtes. Le textile peut parfaitement être constitué de fils, fibres et/ou filaments ayant subi une ou plusieurs étapes de traitements avant la réalisation de la surface textile, tels que par exemple des étapes de texturation, d'étirage, d'étirage-texturation, d'ensimage, de relaxation, de thermo-fixation, de torsion, de fixation, de frisage, de lavage et/ou de teinture.

[0022] Dans la présente demande, tous les % et les ppm sont indiqués en poids, sauf mention contraire.

### Description détaillée

[0023] Composition silicone X réticulable

[0024] La présente invention a pour objet une composition silicone **X** réticulable par irradiation comprenant :

- au moins un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> liés au silicium;
- au moins un organopolysiloxane **B** présentant, par molécule, au moins deux motifs SiH ; et
- une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation **C** ; qui est du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>.

[0025] L'organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> liés au silicium, peut être notamment formé :

- d'au moins deux motifs siloxyle de formule suivante :  $Y_a R^1_b SiO_{(4-a-b)/2}$

dans laquelle :

Y est un alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence vinyle,

R<sup>1</sup> est un groupe hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone, de préférence choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène tel que le chlore ou le fluor, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et les groupes aryle ayant de 6 à 12 atomes de carbone, et

a=1 ou 2, b=0, 1 ou 2 et la somme a+b=1, 2 ou 3 ; et

- éventuellement de motifs de formule suivante :  $R^1_c SiO_{(4-c)/2}$

dans laquelle R<sup>1</sup> a la même signification que ci-dessus et c = 0, 1, 2 ou 3.

[0026] Il est entendu dans les formules ci-dessus que, si plusieurs groupes R<sup>1</sup> sont présents, ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres.

[0027] Ces organopolysiloxanes **A** peuvent présenter une structure linéaire, essentiellement constitués de motifs siloxyles « D » choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles Y<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, YR<sup>1</sup>SiO<sub>2/2</sub> et R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>, et de motifs siloxyles « M » terminaux choisis parmi le groupe constitué par les motifs siloxyles YR<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>, Y<sub>2</sub>R<sup>1</sup>SiO<sub>1/2</sub> et R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>. Les symboles Y et R<sup>1</sup> sont tels que décrits ci-dessus.

- [0028] A titre d'exemples de motifs « M » terminaux, on peut citer les groupes triméthylsiloxyle, diméthylphénylsiloxyle, diméthylvinylsiloxyle ou diméthylhexénysiloxyle.
- [0029] A titre d'exemples de motifs « D », on peut citer les groupes diméthylsiloxyle, méthylphénylsiloxyle, diphenylsiloxyle, méthylvinylsiloxyle, méthylbuténysiloxyle, méthylhexénysiloxyle, méthyldécénysiloxyle ou méthyldécadiénysiloxyle.
- [0030] Des exemples d'organopolysiloxanes pouvant être des organopolysiloxanes **A** selon l'invention sont :
- un poly(diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles ;
  - un poly(diméthylsiloxane-co-méthylphénylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles ;
  - un poly(diméthylsiloxane-co-méthylvinylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles ;
  - un poly(diméthylsiloxane-co-méthylvinylsiloxane) à extrémités triméthylsilyles ;
- et
- un poly(méthylvinylsiloxane) cyclique.
- [0031] Dans la forme la plus recommandée, l'organopolysiloxane **A** contient des motifs diméthylvinylsilyles terminaux et encore plus préférentiellement l'organopolysiloxane **A** est un poly(diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles.
- [0032] Une huile silicone a généralement une viscosité comprise entre 1 mPa.s et 2.000.000 mPa.s. De préférence, lesdits organopolysiloxanes **A** sont des huiles de viscosité dynamique comprise entre 20 mPa.s et 300000 mPa.s, de préférence entre 100 mPa.s et 200000 mPa.s à 25°C, et plus préférentiellement entre 600 mPa.s et 150000 mPa.s.
- [0033] Optionnellement, les organopolysiloxanes **A** peuvent en outre contenir des motifs siloxyles « T » ( $R^1SiO_{3/2}$ ) et/ou des motifs siloxyles « Q » ( $SiO_{4/2}$ ). Les symboles  $R^1$  sont tels que décrits ci-dessus. Les organopolysiloxanes **A** présentent alors une structure branchée. Des exemples d'organopolysiloxanes branchés pouvant être des organopolysiloxanes **A** selon l'invention sont :
- un poly(diméthylsiloxane)(méthylsiloxane) à extrémités triméthylsilyles et diméthylvinylsilyles, constituée de motifs « M » triméthylsiloxyle, « M » diméthylvinylsiloxyle, « D » diméthylsiloxyle et « T » méthylsiloxyle ;
  - une résine constituée de motifs « M » triméthylsiloxyle, « M » diméthylvinylsiloxyle et « Q » ; et
  - une résine constituée de motifs « M » triméthylsiloxyle, « D » méthylvinylsiloxyle et « Q ».
- [0034] Toutefois, selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** ne comprend pas d'organopolysiloxanes branchés ou résines comprenant des motifs alcényles en  $C_2-C_{12}$ .
- [0035] De préférence, le composé organopolysiloxane **A** a une teneur massique en motif

alcényle comprise entre 0,001% et 30%, de préférence entre 0,01% et 10%, de préférence entre 0,02 et 5%.

- [0036] La composition silicone **X** comprend de préférence de 50% à 95% d'organopolysiloxane **A**, plus préférentiellement de 60% à 87% en poids d'organopolysiloxane **A**, et encore plus préférentiellement de 70% à 85% en poids d'organopolysiloxane **A** par rapport au poids total de la composition silicone **X**.
- [0037] La composition silicone **X** peut comprendre un seul organopolysiloxane **A** ou un mélange de plusieurs organopolysiloxanes **A** ayant par exemple des viscosités différentes et/ou des structures différentes.
- [0038] L'organopolysiloxane **B** est un composé organohydrogénopolysiloxane comprenant par molécule au moins deux, et de préférence au moins trois, fonctions hydrogénosilyles ou motifs Si-H.
- [0039] L'organohydrogénopolysiloxane **B** peut avantageusement être un organopolysiloxane comprenant au moins deux, de préférence au moins trois, motifs siloxyles de formule suivante :  $H_d R^2_e SiO_{(4-d-e)/2}$  dans laquelle :
- les radicaux  $R^2$ , identiques ou différents, représentent un radical monovalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone,
  - $d=1$  ou  $2$ ,  $e=0$ ,  $1$  ou  $2$  et  $d+e=1$ ,  $2$  ou  $3$  ;
  - et éventuellement d'autres motifs de formule suivante :  $R^2_f SiO_{(4-f)/2}$  dans laquelle  $R^2$  a la même signification que ci-dessus, et  $f = 0, 1, 2$ , ou  $3$ .
- [0040] Il est entendu dans les formules ci-dessus que, si plusieurs groupes  $R^2$  sont présents, ils peuvent être identiques ou différents les uns des autres. Préférentiellement  $R^2$  peut représenter un radical monovalent choisi dans le groupe constitué par les groupes alkyles ayant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène tel que le chlore ou le fluor, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone et les groupes aryles ayant de 6 à 12 atomes de carbone.  $R^2$  peut avantageusement être choisi dans le groupe constitué par le méthyle, l'éthyle, le propyle, le 3,3,3-trifluoropropyle, le xyle, le tolyle et le phényle.
- [0041] Dans la formule ci-dessus, le symbole  $d$  est préférentiellement égal à 1.
- [0042] L'organohydrogénopolysiloxane **B** peut présenter une structure linéaire, ramifiée, ou cyclique. Le degré de polymérisation est de préférence supérieur ou égal à 2. Généralement, il est inférieur à 5000.
- [0043] Lorsqu'il s'agit de polymères linéaires, ceux-ci sont essentiellement constitués de motifs siloxyles choisis parmi les motifs de formules suivantes  $D : R^2_2 SiO_{2/2}$  ou  $D' : R^2 HSiO_{2/2}$ , et de motifs siloxyles terminaux choisis parmi les motifs de formules suivantes  $M : R^2_3 SiO_{1/2}$  ou  $M' : R^2_2 HSiO_{1/2}$  où  $R^2$  a la même signification que ci-dessus.
- [0044] Des exemples d'organohydrogénopolysiloxanes pouvant être des organopoly-

siloxanes **B** selon l'invention comprenant au moins deux atomes d'hydrogène lié à un atome de silicium sont :

- un poly(diméthylsiloxane) à extrémités hydrogénodiméthylsilyles ;
- un poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane) à extrémités triméthylsilyles ;
- un poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane) à extrémités hydrogénodiméthylsilyles ;
- un poly(méthylhydrogénosiloxane) à extrémités triméthylsilyles ; et
- un poly(méthylhydrogénosiloxane) cyclique.

[0045] Lorsque l'organohydrogénopolysiloxane **B** présente une structure ramifiée, il est choisi de préférence parmi le groupe constitué par les résines silicones de formules suivantes :

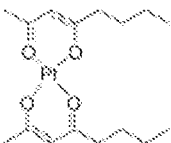
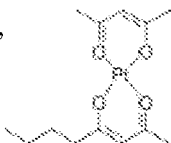
- M'Q où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par les groupes M,
  - MM'Q où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des motifs M,
  - MD'Q où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par les groupes D,
  - MDD'Q où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des groupes D,
  - MM'TQ où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des motifs M,
  - MM'DD'Q où les atomes d'hydrogène liés à des atomes de silicium sont portés par une partie des motifs M et D,
  - et leurs mélanges,
- avec M, M', D et D' tels que définis précédemment, T : motif siloxyle de formule  $R^2_3SiO_{1/2}$  et Q : motif siloxyle de formule  $SiO_{4/2}$  où  $R^2$  a la même signification que ci-dessus.

[0046] De préférence, le composé organohydrogénopolysiloxane **B** a une teneur massique en fonctions hydrogénosilyle Si-H comprise entre 0,2% et 91%, plus préférentiellement entre 3% et 80%.

[0047] En considérant l'ensemble de la composition silicone **X**, le ratio molaire des fonctions hydrogénosilyles Si-H sur les fonctions alcènes peut avantageusement être compris entre 0,2 et 20, de préférence entre 0,5 et 15, plus préférentiellement entre 0,5 et 10, et encore plus préférentiellement entre 0,5 et 5.

[0048] De préférence, la viscosité de l'organohydrogénopolysiloxane **B** est comprise entre 1 mPa.s et 5000 mPa.s, plus préférentiellement entre 1 mPa.s et 2000 mPa.s et encore plus préférentiellement entre 5 mPa.s et 1000 mPa.s.



- [0049] La composition silicone **X** comprend de préférence de 0,1% à 10% d'organohydrogénopolysiloxane **B**, et plus préférentiellement de 0,5% à 5% en poids, par rapport au poids total de la composition silicone **X**.
- [0050] La composition silicone **X** peut comprendre un seul organohydrogénopolysiloxane **B** ou un mélange de plusieurs organohydrogénopolysiloxanes **B** ayant par exemple des viscosités différentes et/ou des structures différentes.
- [0051] Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** peut comprendre un mélange :
- d'au moins un organohydrogénopolysiloxane **B** tel que décrit ci-dessus comprenant deux fonctions SiH par molécule ; et
  - d'au moins un organohydrogénopolysiloxane **B** tel que décrit ci-dessus comprenant au moins trois fonctions SiH par molécule.
- [0052] Dans le cadre de l'invention, le catalyseur **C** d'hydrosilylation est du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>. La quantité pondérale de catalyseur **C**, calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 1 et 400 ppm, de préférence entre 2 et 200 ppm, et plus préférentiellement entre 5 et 100 ppm, basée sur le poids total de la composition silicone **X**.
- [0053] Le Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> possède 2 diastéréomères, le cis et le trans.
- 
cis ,

trans.
- [0054] Le ratio cis:trans dans le catalyseur **C** d'hydrosilylation est compris entre 0:100 et 100:0. Ainsi, il est possible d'utiliser comme catalyseur **C** d'hydrosilylation seul le diastéréomère cis, seul le diastéréomère trans, ou un mélange des deux diastéréomères.
- [0055] Selon un mode de réalisation, le Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> est un mélange de diastéréomère cis et trans. Le ratio cis:trans peut être compris entre 90:10 et 10:90, ou entre 75:25 et 25:75. Selon un mode de réalisation particulier, le mélange comprend majoritairement le diastéréomère cis.
- [0056] Le Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> peut être synthétisé en faisant réagir le ligand octane-2,4-dione avec un précurseur de platine, comme le K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, en présence d'une base, comme NaOH.
- [0057] La composition silicone **X** selon l'invention peut contenir un inhibiteur de réticulation **D**. Les inhibiteurs de réticulation sont conçus pour ralentir la réaction de réticulation et sont également appelé retardateurs. Les inhibiteurs de réticulation sont bien connus dans l'art antérieur. On peut citer par exemple les polyméthylvinylsiloxanes cycliques et les alcools acétyléniques décrits dans le brevet US 3,923,705, les alcools acétyléniques décrits dans le brevet US 3,445,420, les amines hétérocycliques décrites dans le brevet US 3,188,299, le maléate de diallyle et autres di-alkylesters décrits dans

le brevet US 4,256,870, les siloxanes oléfiniques décrits dans le brevet US 3,989,667, et les éthyne-dicarboxylates de dialcyle décrits dans le brevet US 4,347, 346. On peut également citer les classes d'inhibiteurs suivantes : les hydrazines, les triazoles, les phosphines, les mercaptans, les composés organiques azotés, les alcools acétyléniques, les alcools acétyléniques silylés, les maléates, les fumarates, les amides insaturées éthyléniques ou aromatiques, les isocyanates insaturés éthyléniques, les siloxanes oléfiniques, les monoesters et diesters hydrocarbonés insaturés, les ène-yne conjugués, les hydroperoxydes, les nitriles et les diaziridines. L'inhibiteur de réticulation **D** est de préférence choisi parmi le 1,3,5,7-tétraméthyl-1,3,5,7-tétravinyl-cyclotétrasiloxane, le 1-éthynyl-1-cyclohexanol (ECH), le 3-méthyl-1-butyn-3-ol, le 2-méthyl-3-butyn-2-ol, le 3-butyn-1-ol, le 3-butyn-2-ol, l'alcool propargylique, le 2-phényl-2-propyn-1-ol, le 3,5-diméthyl-1-hexyn-3-ol, le 1-éthynylcyclopentanol, le 1-phényl-2-propynol, le 3-méthyl-1-penten-4-yn-3-ol, le 3-méthyl-1-dodécyne-3-ol, le 3,7,11-triméthyl-1-dodécyne-3-ol, le diphényl-1,1-propyne-2-ol-1, le 3,6-diéthyl-1-nonyne-3-ol, le 3-méthyl-1-pentadécyne-3-ol, et leurs mélanges. Les alcools acétyléniques sont des inhibiteurs de réticulation **D** très préférés selon l'invention, et tout particulièrement le 1-éthynyl-1-cyclohexanol (ECH). Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** comprend entre 2 et 10000 ppm d'inhibiteur de réticulation **D**, de préférence entre 5 et 1000 ppm, par rapport au poids total de la composition silicone **X**.

[0058] La composition silicone réticulable **X** peut comprendre une charge **E**. Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** comprend entre 5% et 40% en poids de charge **E** par rapport au poids total de la composition silicone **X**. Avantageusement, la composition silicone **X** comprend entre 8% et 20% en poids de charge **E**.

[0059] La charge **E** éventuellement prévue est de préférence minérale. La charge **E** peut être un produit très finement divisé dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 µm. La charge **E** peut être notamment siliceuse. S'agissant des matières siliceuses, elles peuvent jouer le rôle de charge renforçante ou semi-renforçante. Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leurs mélanges. Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement inférieure à 0,1 µm (micromètres) et une surface spécifique BET supérieure à 30 m<sup>2</sup>/g, de préférence comprise entre 30 et 350 m<sup>2</sup>/g. Les charges siliceuses semi-renforçantes telles que des terres de diatomées ou du quartz broyé, peuvent être également employées. Ces silices peuvent être incorporées telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclotétrasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthylidisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, le tétraméthyldivinyl-di-

silazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxy-silanes tels que le diméthyl-diméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane, et leurs mélanges. En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante ou de bourrage. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le carbonate de calcium, éventuellement traité en surface par un acide organique ou par un ester d'un acide organique, l'argile calcinée, l'oxyde de titane du type rutile, les oxydes de fer, de zinc, de chrome, de zirconium, de magnésium, les différentes formes d'alumine (hydratée ou non), le nitrure de bore, le lithopone, le métaborate de baryum, le sulfate de baryum et les microbilles de verre. Ces charges sont plus grossières avec généralement un diamètre particulaire moyen supérieur à 0,1  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique généralement inférieure à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage.

[0060] De préférence, la charge **E** est de la silice, et encore plus préférentiellement de la silice de combustion. Avantageusement, la silice a une surface spécifique BET comprise entre 75 et 410  $\text{m}^2/\text{g}$ .

[0061] La composition silicone **X** peut également comprendre d'autres additifs fonctionnels habituels dans les compositions silicones. Comme familles d'additifs fonctionnels usuels, on peut citer : les promoteurs d'adhérence, les modulateurs d'adhérence, les résines silicones, les additifs pour augmenter la consistance, les additifs de tenue thermique, de tenue aux huiles ou de tenue au feu, par exemple les oxydes métalliques, les virucides, les bactéricides, les additifs anti-abrasion, et les pigments (organiques ou minéraux).

[0062] Selon un mode de réalisation préféré, la composition silicone **X** selon l'invention comprend, basée sur le poids total de la composition silicone **X** :

- de 50% à 95%, de préférence de 60% à 87%, d'un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  liés au silicium,
- de 0,1% à 10%, de préférence de 0,5% à 5%, d'un organopolysiloxane **B** présentant, par molécule, au moins deux motifs  $\text{SiH}$ , et
- de 1 ppm à 400 ppm, de préférence de 2 ppm à 200 ppm, et plus préférentiellement de 5 à 100 ppm (calculé en partie par million de métal) d'un catalyseur d'hydrosilylation **C** qui est du  $\text{Pt}(\text{octane-2,4-dione})_2$ , et
- optionnellement, de préférence entre 5% et 40%, d'une charge **E**.

[0063] La composition silicone **X** peut être préparée par mélange de l'ensemble des différents composants tels que décrits ci-dessus.

[0064] Selon un mode de réalisation, la composition silicone **X** selon l'invention peut être

préparée à partir d'un système bi-composant caractérisé en ce qu'il se présente en deux parties distinctes destinées à être mélangées pour former ladite composition silicone **X**, et en ce que l'une des parties comprend le catalyseur **C** et ne comprend pas l'organopolysiloxane **B**, tandis que l'autre partie comprend l'organopolysiloxane **B** et ne comprend pas le catalyseur **C**.

[0065] Alternativement, la composition silicone **X** selon l'invention peut être un système monocomposant.

[0066] La présente invention a également pour objet un prémélange pour composition silicone comprenant :

- au moins un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en  $C_2-C_{12}$  liés au silicium, et
- au moins un catalyseur d'hydrosilylation **C** qui est du  $Pt(\text{octane-2,4-dione})_2$ .

[0067] Dans ledit prémélange, la quantité pondérale de catalyseur d'hydrosilylation **C**, calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 0,1% et 10%, basée sur le poids total du prémélange.

[0068] Le prémélange peut optionnellement comprendre un co-solvant, par exemple de l'hexaméthylidisiloxane ou une huile silicone courte, ayant typiquement une viscosité inférieure à 100 mPa.s.

[0069] Procédé de préparation d'un revêtement sur un support

[0070] L'invention concerne également un procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition silicone **X** sur un support, de préférence un support textile, et
- réticulation de ladite composition par irradiation électronique ou photonique, de préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV

[0071] L'application de la composition silicone **X** peut être effectuée en déposant de manière continue ou discontinue ladite composition silicone **X** sur au moins une face dudit support.

[0072] Le dépôt peut être fait typiquement par transfert, par rouleau lècheur ou par pulvérisation à l'aide d'une buse, d'une racle, d'un cadre rotatif ou d'un rouleau inverse (ou « reverse roll » selon la terminologie anglo-saxonne). L'épaisseur de la couche de la composition silicone **X** déposée sur le support peut être comprise entre 0,1 mm et 0,8 mm, de préférence entre 0,3 mm et 0,6 mm et plus préférentiellement encore entre 0,4 mm et 0,5 mm.

[0073] Selon un mode de réalisation, l'étape de réticulation du procédé selon l'invention est effectuée par rayonnement UV de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 405 nm.

Selon un mode préféré de l'invention, le rayonnement est de la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure ou égale à 405 nanomètres. Selon un mode préféré de l'invention, le rayonnement est de la lumière ultraviolette de longueur d'onde supérieure à 100 nanomètres.

- [0074] Le rayonnement UV peut être émis par des lampes à vapeur de mercure dopées ou non dont le spectre d'émission s'étend de 100 nm à 405 nm. Des sources lumineuses telles que des diodes électroluminescentes, plus connues sous l'acronyme « LED » (Light-Emitting Diodes) qui délivrent une lumière UV ou visible ponctuelle peuvent aussi être employées.
- [0075] Selon un mode de réalisation préférée, la réticulation de ladite composition silicone **X** est effectuée par irradiation avec un rayonnement UV dont la source est une lampe UV-LED. Ladite lampe UV-LED peut émettre un rayonnement de longueur d'onde 365 nm, 385 nm, 395 nm ou 405 nm. De préférence, la lampe UV-LED est une lampe émettant à 395 nm.
- [0076] La puissance de la lampe UV-LED est de façon préférée comprise entre 2 W/m<sup>2</sup> et 200 000 W/m<sup>2</sup>.
- [0077] Selon un mode de réalisation préféré, l'irradiation de la composition silicone **X** est effectuée en continu, par défilement du support sous la lampe UV-LED. La vitesse de défilement et le nombre de passage peuvent être définis de sorte que l'irradiation totale de la composition silicone ait lieu pendant une durée comprise entre 1 s et 60 s, de façon plus préférée entre 2 s et 40 s, et de façon encore plus préférée entre 3 s et 15 s. Ainsi, l'énergie reçue par la composition silicone **X** par irradiation est de façon préférée comprise entre 1 J/m<sup>2</sup> et 1200 J/cm<sup>2</sup>, de façon plus préférée entre 5 J/m<sup>2</sup> et 5 J/cm<sup>2</sup>.
- [0078] Selon un mode de réalisation préféré, l'étape de réticulation est mise en œuvre sans inertage. Toutefois, il n'est pas exclu de procéder sous atmosphère inerte, par exemple sous azote, sous argon ou sous air appauvri en oxygène.
- [0079] L'étape de réticulation est mise en œuvre à une température comprise entre 15°C et 60°C, de façon plus préférée entre 20°C et 40°C, et de façon encore plus préférée à température ambiante, soit typiquement environ 25°C.
- [0080] Selon l'invention, tout type de support peut être utilisé, en particulier, les supports textiles. A titre indicatif, parmi les supports textiles, on peut citer :
  - les textiles naturels, tels que : les textiles d'origine végétale, comme le coton, le lin, le chanvre, la jute, la coco, les fibres cellulosique du papier ; et les textiles d'origine animale, comme la laine, les poils, le cuir et les soies ;
  - les textiles artificiels, tels que : les textiles cellulosiques, comme la cellulose ou ses dérivés ; et les textiles protéiniques d'origine animale ou végétale ; et
  - les textiles synthétiques, tels que le polyester, le polyamide, les alcools poly-

malliques, le chlorure de polyvinyle, le polyacrylonitrile, les polyoléfinés, l'acrylonitrile, les copolymères (méth)acrylate-butadiène-styrène et le polyuréthane.

- [0081] Les textiles synthétiques obtenus par polymérisation ou polycondensation peuvent notamment comprendre dans leur matrice différents types d'additifs, tels que des pigments, des délustrants, des matifiants, des catalyseurs, des stabilisants thermiques et/ou lumière, des agents anti-statiques, des ignifugeants, des agents anti-bactériens, anti-fongiques, et/ou anti-acariens.
- [0082] Comme type de surfaces textiles, on peut citer notamment les surfaces obtenues par entrecroisement rectiligne des fils ou tissus, les surfaces obtenues par entrelacement curviligne des fils ou tricotés, les surfaces mixtilignes ou tulles, les surfaces non tissées et les surfaces composites.
- [0083] Le support textile utilisé dans le procédé de la présente invention peut être constitué d'un ou plusieurs textiles, identiques ou différents, assemblés par diverses manières. Le textile peut être mono- ou multi-couche(s). Le support textile peut par exemple être constitué d'une structure multicouche pouvant être réalisé par différents moyens d'assemblage, tels que des moyens mécaniques comme la couture, le soudage, ou le collage par point ou continu.
- [0084] Le support textile peut, outre le procédé de revêtement selon la présente invention, subir un ou plusieurs autres traitements subséquents, également appelés traitement de finition ou d'ennoblissement. Ces autres traitements peuvent être effectués avant, après et/ou pendant ledit procédé de revêtement de l'invention. Comme autres traitements subséquents, on peut notamment citer : la teinture, l'impression, le contrecollage, l'enduction, l'assemblage avec d'autres matériaux ou surfaces textiles, le lavage, le dégraissage, le préformage ou le fixage.
- [0085] Selon un mode de réalisation, le support est un support textile ajouré et/ou élastique.
- [0086] Un textile est dit « ajouré » lorsqu'il comprend des espaces libres non constitués de textile. Lesdits espaces libres (pouvant être désignés par pores, vides, alvéoles, trous, interstices ou orifices) peuvent être répartis régulièrement ou non sur le textile. Ces espaces libres peuvent notamment être créés lors de l'élaboration du textile. Pour que l'enduction de la composition silicone de l'invention soit efficace, il est préférable que la plus petite des dimensions de ces espaces libres soient inférieure à 5 mm, notamment inférieurs à 1 mm.
- [0087] Un textile est dit « élastique » lorsqu'il présente un taux d'élasticité supérieur à 5%, de préférence supérieur à 15%. Le taux d'élasticité d'un textile peut aller jusqu'à typiquement 500%. Le taux d'élasticité représente le pourcentage d'élongation du textile quand on l'étire au maximum. L'élongation peut être uniquement longitudinale, uniquement transversale, ou longitudinale et transversale.
- [0088] Le support textile peut être une dentelle ou une bande élastique.

- [0089] La présente invention a également pour objet un support revêtu susceptible d'être obtenu selon ledit procédé.
- [0090] Les supports textiles revêtus ainsi obtenus, tels quels ou transformés en articles textiles, peuvent être utilisés dans de nombreuses applications, telles que, par exemple, dans le domaine de l'habillement, notamment la lingerie comme les dentelles de hauts de bas ou de soutien-gorge, et les vêtements de sport, et les articles d'hygiène, tels que des bandes de contention ou des pansements
- [0091] Autres applications
- [0092] La présente invention a également pour objet l'utilisation du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> comme catalyseur d'hydrosilylation.
- [0093] La présente invention a également pour objet l'utilisation de la composition silicone **X** pour la préparation d'élastomères silicones.
- [0094] L'invention concerne également l'utilisation de la composition **X** selon l'invention dans le domaine de l'électronique, par exemple pour la préparation de revêtements enrobants (« conformal coatings » selon la terminologie anglo-saxonne) de circuits imprimés, et pour le remplissage (« potting » selon la terminologie anglo-saxonne) de microcircuits et de composants électroniques tels que les IGBT.
- [0095] L'invention concerne également l'utilisation de la composition **X** selon l'invention, pour la préparation d'articles en élastomère silicone par un procédé de fabrication additive. Les procédés de fabrication additive sont aussi connus comme des procédés d'impression 3D. Cette description comprend généralement la désignation ASTM F2792-12a, « Terminologie standard pour les technologies de fabrication additive ». Conformément à cette norme ASTM, une « imprimante 3D » est définie comme « une machine utilisée pour l'impression en 3D » et « impression 3D » est définie comme « la fabrication d'objets à travers le dépôt d'un matériau à l'aide d'une tête d'impression, d'une buse ou d'une autre technologie d'imprimante ».
- [0096] La fabrication additive « AM » est définie comme un processus de jointure de matériaux pour fabriquer des objets à partir de données de modèle 3D, généralement couche sur couche, par opposition aux méthodes de fabrication soustractives. Les synonymes associés à l'impression 3D et englobés par l'impression 3D comprennent la fabrication additive, les processus additifs, les techniques additives et la fabrication de couches. La fabrication additive (AM) peut également être appelée prototypage rapide (RP). Tel qu'utilisé ici, « impression 3D » est interchangeable avec « fabrication additive » et vice versa.
- [0097] L'irradiation des couches de compositions silicone **X** au fur et à mesure de l'impression permet la gélification rapide d'au moins une partie de la composition pendant la production et ainsi chaque couche conserve sa forme sans effondrement de la structure imprimée.

[0098] Avantageusement, les compositions silicone **X** selon l'invention peuvent être utilisées pour les procédés d'impression 3D mettant en œuvre la photopolymérisation en cuve (Digital Light Processing, stéréolithographie), l'extrusion de matériau, le dépôt de matériau, ou le jet d'encre, en adaptant la viscosité de la composition silicone **X** à la technologie employée.

[0099] D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

### Exemples

[0100] Les compositions silicones décrites en exemple ci-dessous ont été obtenues à partir des matières premières suivantes :

**A** : poly(diméthylsiloxane) à extrémités diméthylvinylsilyles, viscosité  $\approx 100$  mPa.s, contenant environ 2% en poids de fonction Si-vinyle

**B** : poly(méthylhydrogénosiloxane) à extrémités triméthylsilyles contenant 56% en poids de fonction SiH

**C1** : Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> préparé selon l'exemple 1

**C2** : Pt(acac)<sub>2</sub> (solution à 0,1% dans le dichlorométhane)

[0101] Exemple 1 : Synthèse du catalyseur **C1** Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>, caractérisation et test de toxicité

[0102] Une solution de NaOH (3,0 éq) dans de l'eau distillée a été ajoutée à de l'octane-2,4-dione (4,0 éq) et le mélange a été agité à 70 °C pendant 5 minutes. Le K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (500 mg, 1,20 mmol, 1,0 éq) a ensuite été ajouté et le mélange réactionnel a été agité à 70 °C dans l'obscurité. La réaction change rapidement de couleur du rouge à l'orange puis au jaune et une huile brune se sépare de la solution aqueuse claire. La consommation d'octane-2,4-dione a été suivie par GC-FID et plus aucune évolution n'a été observée après 4h. Le mélange a ensuite été refroidi à 25 °C et a été dilué avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases ont été séparées et la phase aqueuse a été à nouveau extraite avec du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Les phases organiques combinées ont été séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et concentrées sous pression réduite pour donner un résidu huileux brun.

[0103] La purification a été réalisée par chromatographie flash sur colonne de gel de silice (cyclohexane/EtOAc 75:25). Deux fractions ont été obtenues :

- cis-Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> isolé sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 33% et une pureté de 99% (%massique déterminé par RMN <sup>1</sup>H), rapport cis/trans 91/9 (déterminé par RMN <sup>1</sup>H),

- trans-Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> isolé sous forme d'un solide jaune avec un rendement de 28% et une pureté de 98% (%massique déterminé par RMN <sup>1</sup>H), rapport cis/trans 4/96 (déterminé par RMN <sup>1</sup>H).

[0104] Cis-Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> (toluène-d<sub>8</sub>, 400MHz, 25 °C)  $\delta$  = 5.14 (s, 2H), 1.89 (t, J =



- 7.6Hz, 4H), 1.53 (s, 6H), 1.43 (quint, J = 7.6Hz, 4H), 1.13 (sext, J = 7.2Hz, 4H), 0.75 (t, J = 7.2Hz, 6H)
- [0105] Trans-Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> (toluène-d<sub>8</sub>, 400MHz, 25 °C) δ = 5.14 (s, 2H), 1.90 (t, J = 7.6Hz, 4H), 1.52 (s, 6H), 1.44 (quint, J = 7.6Hz, 4H), 1.14 (sext, J = 7.6Hz, 4H), 0.75 (t, J = 7.2Hz, 6H)
- [0106] Test de toxicité (Test d'Ames, selon les lignes directrices de l'OCDE pour les essais de produits chimiques - essai n°471 : Essai de mutation réverse sur des bactéries) : Des solutions ont été préparées avec Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>. Elles n'induisent aucune modification mutagène chez *Salmonella typhimurium* TA 1535, TA 1537, TA 98, TA 100 et chez *Escherichia coli* WP2(uvrA-) (pKM 101) sans ou avec activation métabolique pour 5 000, 1 500, 500, 150 et 50 µg/plaque.
- [0107] Exemple 2 : Détermination de l'activité du catalyseur
- [0108] Mode opératoire :
- préparer une solution mère des catalyseurs **C1** ou **C2** à 600 ppm Pt dans de l'hexaméthylidisiloxane,
  - ajouter 0,1 mL de la solution mère dans 5,5 g d'organopolysiloxane **A**, puis introduire 0,29 g d'organopolysiloxane **B** (rapport molaire SiH/SiVinyl = 2:1, et teneur en Pt métal de 10 ppm)
  - irradier la solution sous agitation (500 rpm) en maintenant un flux d'air comprimé jusqu'à ce que le liquide devienne un gel et que la masse ne soit plus agitée
- [0109] Irradiation : Lampe UV LED avec une longueur d'onde de 365 nm
- [0110] Avec 10 ppm de Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>, le mélange s'est avéré stable pendant plus de 20 jours à l'abri de la lumière et plus de 7h exposé à la lumière ambiante.
- [0111] Le temps de réticulation est mesuré. Il correspond au temps de prise en masse du système (le barreau aimanté ne peut plus agiter le système). Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[0112] [Tableaux1]

Essai	Catalyseur	Solubilité	Temps de réticulation
Essai Comp. 1	C2	Peu soluble suspension jaune	6 min 40 s
Essai 1	C1 Ratio trans:cis = 88:12	Soluble milieu jaune limpide	1 min 30 s
Essai 2	C1 Ratio trans:cis = 11:89	Soluble milieu jaune limpide	1 min
Essai 3	C1 Ratio trans:cis = 50:50	Soluble milieu jaune limpide	1 min 5 s

[0113] Ces résultats montrent que la composition silicone selon l'invention possède d'excellentes propriétés. En effet, le temps de réticulation sous UV est plus bas qu'avec le catalyseur de référence  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . De plus, le  $\text{Pt}(\text{octane-2,4-dione})_2$  présente une meilleure solubilité dans les silicones.

[0114] Exemple 3 : Expériences Photo DSC

[0115] La forme pure >90% des complexes a été isolée et évaluée par Photo-DSC (DSC = differential scanning calorimetry) avec la même formulation que dans l'exemple 2 pour déterminer le temps de la vitesse maximale de réaction.

[0116] Le temps pour atteindre le flux thermique maximum en mW/s et les valeurs de pic sont enregistrés dans le tableau ci-dessous.

[0117] Mode opératoire :

- une solution mère de catalyseur à 600 ppm de Pt dans de l'hexaméthylsiloxane est préparée,
- 30 mg de la solution mère sont ajoutés à 1,76 g d'organopolysiloxane **A**, puis 48 mg de d'organopolysiloxane **B** sont introduits. Les échantillons obtenus ont une teneur en Pt métal de 10 ppm. Les expériences de photo-DSC ont été réalisées à l'aide d'un système DSC Metler équipé d'une source de lumière ponctuelle UV Hamamatsu modèle LC8-02 sous purge N<sub>2</sub>,
- Deux guides d'ondes couplés à l'instrument transmettent des doses photo égales à la coupelle d'échantillon et à une coupelle de référence vide, tandis que le DSC mesure le flux thermique,
- La source lumineuse est une lampe mercure-xénon avec un filtre à 365 nm et la dose UV à 365 nm est de 14,4 mW/cm<sup>2</sup>).

[0118] Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

[0119] [Tableaux2]

Essai	Catalyseur	Temps pour arriver au pic thermique (s)	Valeur du pic thermique (mW/s)
Essai Comp. 2	C2	140	0,65
Essai 4	C1 Cis	140	0,85
Essai 5	C1 Trans	140	0,78

[0120] Ces résultats montrent que les deux diastéréomères  $\text{Pt}(\text{octane-2,4-dione})_2$  ont un pic thermique plus élevé que le catalyseur de référence  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . Des pics élevés sont souhaitables car ils correspondent à une activité plus élevée.

## Revendications

- [Revendication 1] Composition silicone **X** réticulable par irradiation comprenant :
- au moins un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> liés au silicium;
  - au moins un organopolysiloxane **B** présentant, par molécule, au moins deux motifs SiH ; et
  - une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur d'hydrosilylation **C**, qui est du Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub>.
- [Revendication 2] Composition silicone **X** selon la revendication 1, caractérisé en ce que le Pt(octane-2,4-dione)<sub>2</sub> est un mélange de diastéréomère cis et trans.
- cis ,                      trans.
- [Revendication 3] Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est réticulable par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.
- [Revendication 4] Composition silicone **X** selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la quantité pondérale de catalyseur **C**, calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 1 et 400 ppm, de préférence entre 2 et 200 ppm, et plus préférentiellement entre 5 et 100 ppm, basée sur le poids total de la composition silicone **X**.
- [Revendication 5] Procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :
- application d'une composition silicone **X** selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 sur un support, de préférence un support textile, et
  - réticulation de ladite composition par irradiation électronique ou photonique, de préférence par exposition à un faisceau d'électrons, par exposition à des rayons gamma, ou par exposition à un rayonnement de longueur d'onde comprise entre 100 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la réticulation a lieu par exposition à un rayonnement UV dont la source est une lampe UV-LED.
- [Revendication 7] Support revêtu susceptible d'être obtenu selon le procédé selon la revendication 5 ou 6.
- [Revendication 8] Utilisation de la composition silicone **X** selon l'une quelconque des re-

ventions 1 à 4, pour la préparation d'élastomères silicones.

[Revendication 9]

Utilisation du  $\text{Pt}(\text{octane-2,4-dione})_2$  comme catalyseur d'hydrosilylation.

[Revendication 10]

Prémélange pour composition silicone comprenant :

- au moins un organopolysiloxane **A** présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles en  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  liés au silicium, et
- au moins un catalyseur d'hydrosilylation **C** qui est du  $\text{Pt}(\text{octane-2,4-dione})_2$ .

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

WO 95/25734 A1 (RHONE POULENC CHIMIE [FR];  
MEUSER REINHARD [DE]; MIGNANI GERARD [FR])  
28 septembre 1995 (1995-09-28)

CN 112 980 355 A (SHANGHAI RUILANG  
PHOTOELECTRIC MAT CO LTD)  
18 juin 2021 (2021-06-18)

US 2015/362628 A1 (DENT STANTON JAMES [US]  
ET AL) 17 décembre 2015 (2015-12-17)

EP 2 485 277 A2 (DOW CORNING [US])  
8 août 2012 (2012-08-08)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT