

19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 145 164

21) N° d'enregistrement national : 23 00551

51) Int Cl<sup>8</sup> : C 08 G 77/32 (2023.01), C 08 K 5/45, 5/17, C 08 J 3/  
28, B 29 C 64/129, B 33 Y 10/00, 80/00, C 08 L 83/04, C 09 D  
183/04

12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 20.01.23.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.07.24 Bulletin 24/30.

56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

71) Demandeur(s) : ELKEM SILICONES FRANCE SAS  
SAS — FR et *Établissement public national à caractère  
scientifique culturel et professionnel Établissement  
public national à caractère scientifique culturel et pro-  
fessionnel* — FR.

72) Inventeur(s) : FRANCES Jean-Marc, METRAL Boris  
et ALLONAS Xavier.

73) Titulaire(s) : ELKEM SILICONES FRANCE SAS SAS,  
Établissement public national à caractère scientifique  
culturel et professionnel Établissement public national à  
caractère scientifique culturel et professionnel.

74) Mandataire(s) : ELKEM SILICONES FRANCE SAS.

54) Méthode de fabrication additive pour produire un article en élastomère silicone.

57) L'invention concerne une méthode de fabrication ad-  
ditive pour produire un article en élastomère silicone, ladite  
méthode comprenant les étapes suivantes: la mise en  
œuvre d'une composition silicone photoréticulable X et une  
source d'irradiation, ladite composition silicone photoréticu-  
lable X comprenant: a) au moins un organopolysiloxane A  
comportant au moins un groupe (méth)acrylate b) au moins  
un photoamorceur radicalaire B de formule (I) : c) au moins  
une amine tertiaire C ; ii) L'irradiation sélective d'au moins  
une partie de la composition silicone photoréticulable X au  
moyen de la source d'irradiation pour former une partie de  
l'article en élastomère silicone ; et iii) La répétition de l'étape  
ii) un nombre de fois suffisant pour produire l'article en élas-  
tomère silicone. L'invention concerne également une com-  
position silicone photoréticulable et son utilisation.

FR 3 145 164 - A1



## Description

### **Titre de l'invention : Méthode de fabrication additive pour produire un article en élastomère silicone**

#### **Domaine technique**

[0001] La présente invention a pour objet une méthode de fabrication additive pour produire un article par impression 3D à partir d'une composition photoréticulable **X** comprenant au moins un organopolysiloxane et au moins un système de photoamorceur de type II. En particulier, cette méthode permet de produire un article par impression 3D à partir d'une composition photoréticulable **X** comprenant au moins un organopolysiloxane (meth)acrylate, un photoamorceur radicalaire associé à un co-amorceur tels que définis dans la présente invention.

#### **Technique antérieure**

[0002] De nos jours, la fabrication additive connaît une dynamique très forte et possède un potentiel de croissance phénoménal du fait de son émergence et des multiples applications des articles ainsi obtenus.

[0003] Plus récemment des techniques 3D ont été développées avec une meilleure résolution d'impression, une vitesse d'impression relativement élevée, une flexibilité dans la modélisation des pièces tout en ayant un faible coût lors de la production.

[0004] Un élément clef des progrès effectués dans ce domaine technologique a été le développement de nouveaux photoamorceurs ou de nouveaux systèmes de photoamorceurs. Le développement de ces nouveaux photoamorceurs permet de réduire le temps de la fabrication additive de la pièce mais également permet par ses propriétés de travailler à énergie plus faible et d'obtenir des produits plus complexes.

[0005] Dans le domaine de la polymérisation radicalaire des compositions silicones acryliques, les molécules photoamorceurs communément utilisées sont des photoamorceurs dits de type I. Sous irradiation, ces molécules se scindent et produisent des radicaux libres. Ces radicaux induisent la réaction d'amorçage de la polymérisation qui aboutit au durcissement des compositions et à l'obtention d'article présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

[0006] Cependant, ces photoamorceurs de type I communément utilisés, peuvent présenter des désavantages. En particulier, la solubilité de ces photoamorceurs dans les compositions silicones n'est pas satisfaisante et peut conduire à une baisse de la réactivité de telles compositions photoréticulables. De plus, les photoamorceurs et leurs produits de dégradation, comme le benzaldéhyde, comportent des risques pour la santé et peuvent présenter une odeur désagréable.

[0007] En effet, un photoamorceur de type I couramment utilisé comme le TPO-L (CAS

88434-11-7) pourrait par sa toxicité vis-à-vis de l'Homme et de l'environnement être interdit ou fortement réglementé.

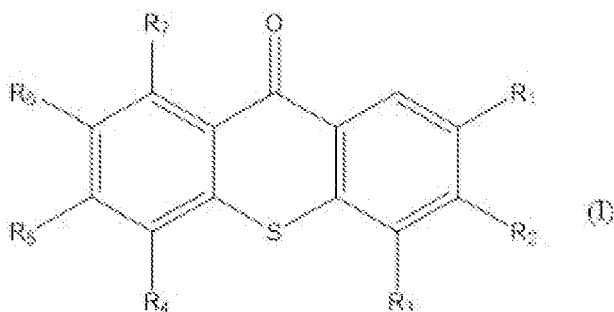
- [0008] Outre ces propriétés toxiques, le TPO-L en présence d'au moins 10% de charges comme la silice ou d'autres charges avec des groupements hydroxyles conduit à l'augmentation exponentielle de la viscosité de la composition photoréticulable. Cette forte viscosité peut rendre l'exécution de la méthode de fabrication additive complexe voire impossible.
- [0009] Il existe également des systèmes photoamorceurs de type II comprenant un photoamorceur radicalaire et un co-amorceur. Dans les systèmes photoamorceurs de type II, les photoamorceurs mis en œuvre sont capables de générer des radicaux libres amorceurs de polymérisation par réaction avec un autre composé appelé co-amorceur, ladite réaction provoquant le transfert d'un hydrogène du co-amorceur vers ledit photoamorceur. Les photoamorceurs mis en œuvre dans les systèmes photoamorceurs de type II sont désignés par l'expression « photoamorceurs de type II ».
- [0010] Ces photoamorceurs ont l'avantage de ne pas créer de produits de dégradation. En revanche, ils sont de manière générale moins réactifs que les photoamorceurs de type I.
- [0011] A ce jour, des photoamorceurs comme l'isopropylthioxanthone également connu sous la dénomination ITX est un photoamorceur de référence. Cependant, sa très faible solubilité en milieu silicone rend son utilisation impossible dans des compositions photoréticulables silicones.
- [0012] En revanche, la demande de brevet WO2018/234643A1 divulgue différents photoamorceurs de type II efficaces pour la polymérisation de compositions silicones acrylique. Ces compositions ont pour objet de fournir un procédé de préparation d'un film ou d'un revêtement sur un substrat ou d'un procédé de fabrication additive conduisant à la formation d'un article silicone.
- [0013] Les photoamorceurs de type II divulgués dans WO2018/234643A1 sont des dérivés de xanthes, thioxanthes ou anthraquinones associées à un organohydrogénéopolysiloxane comprenant une ou plusieurs liaisons Si-H comme co-amorceur. Cependant, la méthode de fabrication additive mise en œuvre à l'aide de ce système de photoamorceurs radicalaire de type II, nécessite de travailler à des énergies élevées comme  $75\text{mW}/\text{cm}^2$ . Par ailleurs, afin d'obtenir un article ayant des propriétés satisfaisantes, les photoamorceurs de type II développés dans la demande de brevet WO2018/234643A1 nécessitent une réticulation par voie radicalaire et par polyaddition que l'on appelle « dual-cure ». Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une étape de chauffage ainsi que l'addition de composés additionnels comme un catalyseur au platine ainsi qu'au moins un organopolysiloxane vinylic.
- [0014] Dans ce contexte, il est donc essentiel de développer un nouveau système de photoamorceurs pouvant parer à ces désavantages.

- [0015] La présente invention a pour but de fournir une méthode de fabrication additive comprenant une composition silicone photoréticulable par irradiation avec un photoamorceur de type II ayant des propriétés satisfaisantes à faible voire très faible énergie correspondant respectivement aux longueurs d'onde 385nm et 405nm.
- [0016] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une méthode de fabrication additive comprenant une composition silicone photoréticulable par irradiation avec un photoamorceur de type II n'ayant pas de propriétés toxiques pour l'Homme ou pour l'environnement.
- [0017] Un autre objectif essentiel de l'invention est la fourniture d'une méthode de fabrication additive comprenant une composition silicone photoréticulable par irradiation avec un photoamorceur de type II ayant des propriétés photochimiques satisfaisantes et compatibles avec une teneur en charge dans la composition qui peut aller jusqu'à 35% par rapport à la masse totale de la composition.
- [0018] Un autre objectif de la présente invention est que cette composition silicone photoréticulable comprenant un photoamorceur de type I puisse être utilisée pour former des revêtements antiadhérents.
- [0019] D'autres objectifs apparaîtront à la lecture de la présente demande.
- [0020] De manière surprenante, la demanderesse a développé une méthode de fabrication additive où le photoamorceur de type II développé satisfait aux exigences évoquées ci-dessus.

### Résumé de l'invention

- [0021] Ainsi, l'invention concerne une méthode de fabrication additive pour produire un article en élastomère silicone, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :
- i) mettre en œuvre une composition silicone photoréticulable **X** et une source d'irradiation, ladite composition silicone photoréticulable **X** comprenant :
    - a) au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate
    - b) au moins un photoamorceur radicalaire **B** de formule (I) suivante :

[Chem 1]



dans laquelle,

$R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un hydroxyle et un groupement de formule  $-OZ$  avec le symbole O

étant un atome d'oxygène et le symbole Z étant choisi parmi le groupe constitué par :  
 un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>,  
 un groupe -(C=O)-R<sub>8</sub>, avec le radical R<sub>8</sub> étant choisi parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles,  
 C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles et C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aryles, et  
 un groupe -Si(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, où le groupement R<sub>9</sub> identiques ou différents sont choisis parmi les  
 groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryles, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>  
 alkoxyyles et l'atome d'hydrogène ;

R<sub>2</sub> est choisi parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un groupement  
 alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un groupe -(C=O)-R<sub>10</sub> avec le radical R<sub>10</sub> étant choisi parmi les  
 groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aryles, O-R<sub>11</sub> et  
 -(N-(R<sub>11</sub>)<sub>2</sub>) avec le radical R<sub>11</sub> étant choisi parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyles ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un  
 atome d'hydrogène et un groupement alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

et avec l'une des conditions suivantes:

- au moins un des substituants R<sub>1</sub> ou R<sub>3</sub> est un groupement de formule -OZ, ou

- le substituant R<sub>2</sub> est un groupement de formule -(C=O)-R<sub>10</sub>.

c) au moins une amine tertiaire **C** ;

ii) Irradier sélectivement au moins une partie de la composition silicone photoré-  
 ticulable **X** au moyen de la source d'irradiation pour former une partie de l'article en  
 élastomère silicone ; et

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

[0022] Le photoamorceur radicalaire **B** possède une bonne solubilité dans les silicones. Il est  
 ainsi possible d'utiliser le photoamorceur pur, sans solvant organique, en le diluant di-  
 rectement dans l'organopolysiloxane **A**.

[0023] L'association du photoamorceur radicalaire **B** et de l'amine tertiaire **C** permet  
 d'obtenir un photoamorceur de type II ayant de bonnes propriétés en termes de  
 conversion et de cinétique de réaction. Contrairement aux systèmes précédemment  
 décrit dans la littérature, la combinaison d'un photoamorceur radicalaire **B** et d'une  
 amine tertiaire **C** en présence d'un organopolysiloxane (meth)acrylate **A** conduit à  
 l'obtention d'articles silicones ayant des propriétés physiques et mécaniques très satis-  
 faisantes à faible voire très faible énergie.

[0024] Dans la présente demande, on entend par « composition silicone photoréticulable »,  
 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 irra-  
 diations photoniques, on peut citer les expositions à un rayonnement de longueur  
 d'onde comprise entre 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV, ou les ex-

positions à des rayons gamma.

[0025] Par « (méth)acrylate », on entend un groupe méthacrylate ou un groupe acrylate.

[0026] Par « alkyle », on entend un groupe alkyle linéaire ou ramifié. Le groupe alkyle comprend de préférence 1 à 6 atomes de carbone.

[0027] Par « alkylène », on entend un groupe alkyle divalent, linéaire ou branché pouvant avoir des liaisons insaturées. Le groupe alkylène comprend de préférence entre 1 et 50 atomes de carbone, préférentiellement entre 1 et 10 atomes de carbone et plus préférentiellement entre 1 et 6 atomes de carbone.

[0028] Dans la présente demande, la « vitesse de cisaillement » ou encore « taux de cisaillement » mesure le cisaillement appliqué au sein du fluide. Ainsi, les viscosimètres de géométrie cône plan permettent à partir d'une vitesse angulaire de rotation dans un échantillon (proportionnelle à la vitesse de cisaillement) d'en déduire proportionnellement la viscosité de cet échantillon.

[0029] Sauf indication contraire, toutes les viscosités dont il est question dans la présente demande correspondent à une grandeur de viscosité mesurée à 25°C selon la norme ASTM D4287.

[0030] Dans la présente demande, tous les pourcentages sont indiqués en pourcentages massique, sauf mention contraire.

## **Description des modes de réalisation**

### **Fabrication additive :**

[0031] En général, tous les procédés de fabrication additive ont un point de départ commun qui est une source de données informatiques ou un programme informatique qui peut décrire un objet. Cette source de données informatiques ou ce programme informatique peut être basé sur un objet réel ou virtuel.

[0032] Par exemple, un objet réel peut être scanné en utilisant un scanner 3D et les données obtenues peuvent être utilisées pour générer la source de données informatiques ou le programme informatique.

[0033] Alternativement, la source de données informatiques ou le programme informatique peut être conçu de zéro. La source de données informatiques ou le programme informatique est en général converti en un fichier au format stéréolithographie (STL), cependant, d'autres formats de fichier peuvent être utilisés. Le fichier est généralement lu par un logiciel d'impression 3D qui utilise le fichier et, éventuellement la contribution de l'utilisateur, pour séparer l'objet en centaines, milliers de «couches».

Habituellement, le logiciel d'impression 3D transfère les instructions à la machine, par exemple sous forme de G-code, qui sont lues par l'imprimante 3D qui fabrique alors les objets, en général couche par couche.

[0034] Les méthodes de fabrication additive via la photopolymérisation est une technologie

en pleine expansion. Elle est initiée à partir d'une composition liquide photoréticulable, déposée localement sur une surface puis est réticulée. Alternativement, la composition liquide photoréticulable est placée dans une cuve puis est réticulée sélectivement.

[0035] Différentes techniques de méthode de fabrication additive sont connues de l'Homme du métier comme l'impression par stéréolithographie laser (SLA), par traitement numérique de la lumière (DLP), par production par interface de liquide continu (CLIP), par dépôt d'encre ou par extrusion.

[0036] Avantageusement, dans le cadre de la présente demande la méthode de fabrication additive est une méthode de fabrication additive par photopolymérisation en cuve, en particulier, par impression par stéréolithographie laser (SLA), par traitement numérique de la lumière (DLP), ou par production par interface de liquide continu (CLIP), en utilisant un procédé où le rayonnement est transmis à travers un écran à cristaux liquides (LCD), par projection/dépôt d'encre (ink-jet) ou par extrusion.

[0037] Ces technologies et les équipements qui y sont associés sont bien connus de l'homme du métier, qui saura choisir la technique appropriée et l'imprimante 3D correspondante.

Ces technologies et équipements sont par exemple décrits dans les documents suivants : WO2015/197495, US5236637, WO2016/181149 et WO2014/126837.

[0038] La source d'irradiation peut être n'importe quelle source d'irradiation qui permet de photoréticuler la composition silicone photoréticulable X.

[0039] Avantageusement, la source d'irradiation est une source de lumière, de préférence une source de lumière ultraviolette (UV), visible, ou infrarouge (IR). En général, les sources de lumière UV ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm, les sources de lumière visible entre 400 et 700 nm, et les sources de lumière IR ont une longueur d'onde supérieure à 700 nm, par exemple comprise entre 700 nm et 1 mm, ou entre 700 et 10 000 nm.

[0040] La source de lumière peut être une lampe à vapeur de gaz, des diodes comme les diodes électroluminescentes ou un laser. De préférence, la source d'irradiation est choisie parmi les lampes UV, les lasers UV, les lampes visibles, les lasers visibles, les lampes IR et les lasers IR.

Dans un mode de réalisation particulier de la méthode, la source d'irradiation est un bloc de diodes électroluminescentes (LED), de préférence un bloc de diodes électroluminescentes (LED) ayant une longueur d'onde de 355, 365, 385 ou 405 nm.

[0041] La puissance de la source d'irradiation peut être d'au moins, 1, 10 ou 50 mW/cm<sup>2</sup>. Elle peut être comprise entre 1 et 1 000 mW/cm<sup>2</sup>, de préférence entre 1 et 200 mW/cm<sup>2</sup>, préférentiellement entre 1 et 50 mW/cm<sup>2</sup>, et plus préférentiellement entre 1 et 20 mW/cm<sup>2</sup>.

- [0042] Dans un mode de réalisation particulier, la profondeur de pénétration de l'irradiation ( $D_p$ ) est inférieure à 2000  $\mu\text{m}$  pour une irradiance comprise entre 1 et 50  $\text{mW}/\text{cm}^2$  à 385 ou 405nm, de préférence la profondeur de pénétration de l'irradiation est comprise entre 100 et 1000  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ .
- [0043] L'Homme de l'art saura adapter la teneur en photoamorceur, la puissance de la source d'irradiation et la durée d'irradiation pour obtenir la profondeur de pénétration souhaitée et adaptée à l'objet.
- [0044] Dans un mode de réalisation préféré, la méthode ne met pas en œuvre de composition de type dual cure. En particulier, la méthode ne met pas en œuvre une composition réticulable par polyaddition.
- [0045] Dans un mode de réalisation, la méthode met en œuvre une étape de nettoyage comme par exemple un rinçage par solvant ou une étape de post-traitement comme une exposition à une source de rayonnement supplémentaire ou une exposition à la chaleur pendant une durée donnée.
- Dans un mode de réalisation particulier, la méthode ne met pas en œuvre d'étape de post-traitement.
- [0046] De préférence, la composition silicone photoréticulable **X** est mise en œuvre dans une cuve et l'article en élastomère silicone est produit sur un plateau, de préférence un plateau mobile. Le plateau peut être n'importe quel type de plateau.
- [0047] Avantagusement, le plateau est une plateforme d'une imprimante 3D, telle qu'une plateforme mobile, ou un support d'une ou plusieurs couches de la composition silicone photoréticulable **X** initialement imprimées à la géométrie voulue pour pouvoir être détachés et réticulée(s) sous irradiation.
- [0048] Selon un premier mode de réalisation de la méthode, la méthode de fabrication additive est effectuée couche par couche, chaque couche représentant une surface de la composition silicone photoréticulable **X**. Ce premier mode de réalisation est particulièrement adapté à l'impression par stéréolithographie laser (SLA), et au traitement numérique de la lumière (DLP).
- [0049] Dans ce premier mode de réalisation, l'étape ii) d'irradiation peut comprendre les sous étapes suivantes :
- a. Déposer une première couche de la composition silicone photoréticulable **X** sur un plateau
  - b. Irradier sélectivement la surface de la composition silicone photoréticulable **X** avec une source d'irradiation pour former une couche réticulée de l'article en élastomère silicone à produire ;
  - c. Former une couche supplémentaire de composition silicone photoréticulable **X** sur la première couche réticulée produite à l'étape b) ; et
  - d. Irradier sélectivement la couche supplémentaire pour former une couche réticulée



supplémentaire de l'article en élastomère silicone à produire.

- [0050] Le plateau sur lequel la couche de la composition silicone photoréticulable **X** est déposée lors de l'étape a) peut être n'importe quel type de plateau. De préférence, il s'agit d'un plateau mobile.
- [0051] Avantagement, le plateau est une plateforme d'une imprimante 3D, telle qu'une plateforme mobile. Le support appliqué sur le plateau peut également comprendre la première la première couche ou comprendre généralement plusieurs couches de la composition silicone photoréticulable **X** qui sont déposées et irradiées sélectivement.
- [0052] De préférence, lors de l'étape d), la couche supplémentaire qui est formée adhère à la première couche réticulée de l'article en élastomère silicone formée à l'étape b).
- [0053] Avantagement, l'épaisseur d'une couche de composition silicone photoréticulable **X** est comprise entre 0,1 et 500  $\mu\text{m}$ , de préférence entre 5 et 400  $\mu\text{m}$ , préférentiellement entre 10 et 300  $\mu\text{m}$ , et plus préférentiellement entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ .
- [0054] Dans un mode de réalisation particulier, la durée d'irradiation de la couche de la composition silicone photoréticulable **X** est d'au moins 0,001 secondes.
- [0055] De préférence, la durée d'irradiation est comprise entre 0,001 secondes et 10 minutes, de préférence entre 0,001 secondes et 5 minutes et plus préférentiellement entre 0,01 secondes et 1 minute.
- [0056] Ces différents paramètres peuvent être ajustés en fonction du résultat recherché.
- [0057] Le dépôt d'une couche de composition silicone photoréticulable **X** peut être effectué en bougeant le support, ou à l'aide d'une lame, ou racle, qui vient déposer une nouvelle couche de composition silicone photoréticulable **X**.
- [0058] De préférence, dans le cas où la source d'irradiation est un laser (méthode SLA par exemple) le laser trace la surface de la couche de l'article en élastomère silicone à produire, afin d'avoir une irradiation sélective, et dans le cas où la source d'irradiation est un bloc de diodes électroluminescentes (méthode DLP par exemple) c'est une seule image de la couche réticulée de l'objet à imprimer qui est projetée sur l'ensemble de la surface de la composition photoréticulable **X**.
- [0059] Deux variantes sont possibles dans ce premier mode de réalisation : la fabrication additive peut être réalisée par irradiation par le haut ou irradiation par le bas. Ces deux variantes sont décrites dans le document US5236637.
- [0060] Dans une première variante de ce premier mode de réalisation, la fabrication additive est réalisée par le haut : la composition silicone photoréticulable **X** est contenue dans une cuve et la source d'irradiation est focalisée sur la surface de la composition silicone photoréticulable **X**.  
La couche qui est irradiée est celle comprise entre le plateau et la surface de la composition silicone photoréticulable **X**.
- [0061] Dans cette première variante, le dépôt d'une couche de composition silicone photoré-

ticulable **X** est effectué en descendant le plateau dans la cuve d'une distance égale à l'épaisseur d'une couche. Une lame, ou racle, peut alors balayer la surface de la composition silicone photoréticulable **X**, ce qui permet de l'aplanir.

- [0062] Dans une deuxième variante de ce premier mode de réalisation, la fabrication additive est par le bas : la cuve comprend un fond transparent et une surface non adhésive, et la source d'irradiation est focalisée sur le fond transparent de la cuve. La couche qui est irradiée est donc celle comprise entre le fond de la cuve et le plateau.
- [0063] Dans ce cas, le dépôt d'une couche de composition silicone photoréticulable **X** est effectué en élevant le plateau pour laisser la composition silicone photoréticulable **X** s'insérer entre le fond de la cuve et le plateau. La distance entre le fond de la cuve et le plateau correspond à l'épaisseur d'une couche.
- [0064] Avantagement, la méthode de fabrication additive est une méthode de fabrication additive par photopolymérisation en cuve par traitement numérique de la lumière (DLP), où la fabrication additive est réalisée par le bas : le dépôt d'une couche de composition silicone photoréticulable **X** est effectué en élevant le plateau dans la cuve pour laisser la composition silicone photoréticulable **X** s'insérer entre le fond de la cuve et le plateau. La distance entre le fond de la cuve et le plateau correspond à l'épaisseur d'une couche.
- [0065] Selon un deuxième mode de réalisation, la méthode de fabrication additive est effectuée en continu. Ce deuxième mode de réalisation est particulièrement adapté à la production par interface de liquide continu (CLIP) décrit dans le document WO2014/126837. Dans ce deuxième mode de réalisation, l'étape ii) d'irradiation peut comprendre les sous étapes suivantes, qui ont lieu simultanément :
- a. Irradier sélectivement au moins une partie de la composition silicone photoréticulable **X** avec une source d'irradiation pour former une partie de l'article en élastomère silicone sur le plateau ; et
  - b. Déplacer le plateau et la partie de l'article en élastomère silicone formée à l'étape a) en l'éloignant de la source d'irradiation, selon l'axe d'irradiation.
- [0066] Avantagement, dans l'étape a), la partie de l'article en élastomère silicone est formée sur un plateau et lors de l'étape b), c'est le plateau qui est déplacé simultanément.
- De préférence, dans ce deuxième mode de réalisation, la fabrication additive est effectuée par irradiation par le bas : la cuve comprend un fond transparent et la source d'irradiation est focalisée sur le fond transparent de la cuve.
- [0067] Grâce à une membrane perméable à l'oxygène, la photopolymérisation n'a lieu qu'à l'interface entre la composition silicone photoréticulable **X** et le plateau, la composition photoréticulable **X** entre le fond de la cuve et l'interface ne photopolymérise pas.

- [0068] Ainsi, il est possible de maintenir une interface liquide continue où l'article en élastomère silicone est formé en irradiant la composition photoréticulable **X** et en déplaçant simultanément la partie de l'article en élastomère silicone formée sur le plateau en dehors de la cuve.
- [0069] Une fois l'article en élastomère silicone obtenu, il est possible de le rincer afin d'éliminer la composition silicone photoréticulable **X** non réticulée.
- [0070] Une fois l'article en élastomère silicone obtenu, il est également possible de procéder à des étapes supplémentaires pour améliorer la qualité de la surface de l'article. L'utilisation et l'application de revêtement comme les top-coat en couche finale permet notamment d'améliorer la qualité de la surface de l'article.
- [0071] La pulvérisation ou le revêtement de l'article en élastomère silicone par une composition silicone LSR ou RTV réticulable par chauffage ou rayonnement UV peut aussi être utilisé pour avoir un aspect lisse. Il est également possible d'effectuer un traitement de surface de l'article obtenu avec un laser.
- [0072] Pour des applications médicales, il est possible de stériliser l'article en élastomère silicone obtenu. La stérilisation de l'article peut être effectuée en chauffant, par exemple à une température supérieure à 100°C, soit sous atmosphère sèche, soit en autoclave avec de la vapeur. La stérilisation peut également être effectuée par rayons gamma, avec de l'oxyde d'éthylène, ou par faisceaux d'électrons.
- [0073] L'invention concerne également un article en élastomère silicone obtenu par la méthode décrite dans la présente demande.
- [0074] L'article en élastomère silicone obtenu peut être n'importe quel article avec une géométrie simple ou complexe. Il peut par exemple s'agir de moules en silicones, de masques, de tuyaux, de modèles anatomiques (fonctionnels ou non fonctionnels) comme un cœur, un rein, une prostate, de modèles pour chirurgien ou pour l'enseignement, d'orthèses, de prothèses, tels que des prothèses dentaires, d'aligneurs, de protège-dents, ou d'implants de classes différentes, tels que des implants à long terme, des appareils auditifs, des stents, des implants du larynx, etc.
- [0075] L'article en élastomère silicone obtenu peut également être un vérin pour la robotique, un joint, une pièce mécanique pour l'automobile ou l'aéronautique, une pièce pour des appareils électroniques, une pièce pour l'encapsulation de composants, un isolant vibrationnel, un isolant d'impact ou un isolant sonore.

#### **Composition photoréticulable X :**

- [0076] Selon un mode de réalisation, la composition silicone photoréticulable **X** a une viscosité dynamique comprise entre 0,01 et 20 Pa.s à une vitesse de cisaillement de  $17s^{-1}$  à 25°C, de préférence entre 1 et 15 Pa.s, plus préférentiellement entre 1 et 10 Pa.s à une vitesse de cisaillement de  $17s^{-1}$  à 25°C.
- [0077] Dans la présente demande, selon la méthode de l'invention les compositions silicones

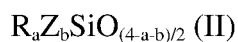
photoréticulables **X** comprennent au moins un organopolysiloxane **A**.

[0078] De préférence, selon la méthode de l'invention les compositions silicones photoréticulables **X** comprennent au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate, de préférence au moins 2 groupes (méth)acrylate.

[0079] A titre représentatif de fonctions (méth)acrylates portés 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.

[0080] Selon un mode de réalisation, l'organopolysiloxane **A** comprend :

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



formule dans laquelle :

- les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> linéaire ou ramifié, un groupe aryle ou aralkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>, lesdits groupes alkyle et aryle pouvant être éventuellement substitués, de préférence par des atomes d'halogène, ou un groupe -OR<sup>5</sup> avec R<sup>5</sup> étant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,

- les symboles Z sont des groupes monovalents de formule -Y-(Y')<sub>n</sub> dans laquelle :

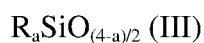
- Y représente un groupe polyvalent alkylène ou hétéroalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, lesdits groupes alkylène et hétéroalkylène pouvant être linéaires ou ramifiés, et pouvant éventuellement être entrecoupés par un ou plusieurs groupes cycloalkylène, et éventuellement être prolongés par des radicaux bivalents oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, lesdits groupes alkylène, hétéroalkylène, oxyalkylène et polyoxyalkylène pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy,

- Y' représente un groupe monovalent alcénylcarbonyloxy, et

- n est égal à 1, 2 ou 3, et

- a est un nombre entier égal à 0, 1 ou 2, b est un nombre entier égal à 1 ou 2 et la somme a+b= 1, 2 ou 3 ; et

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



formule dans laquelle :

- les symboles R sont tels que définis ci-dessus à la formule (II) , et

- a est un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3.

[0081] Dans les formules (II) et (III) ci-dessus, les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> linéaire ou ramifié ou un groupe aryle ou aralkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>. De préférence, le symbole R représente un groupe monovalent choisi dans le groupe constitué par méthyle, éthyle, propyle, 3,3,3-trifluoropropyle, xyle, tolyle et phényle, et préférentiellement le symbole R représente un méthyle.

[0082] L'organopolysiloxane **A** peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau. De préférence, l'organopolysiloxane **A** présente une structure linéaire.

Lorsqu'il s'agit d'organopolysiloxanes linéaires, ceux-ci peuvent être essentiellement constitués :

- de motifs siloxyles « D » choisis parmi les motifs de formules  $R_2SiO_{2/2}$ ,  $RZSiO_{2/2}$  et  $Z_2SiO_{2/2}$ ;

- de motifs siloxyles « M » choisis parmi les motifs de formules  $R_3SiO_{1/2}$ ,  $R_2ZSiO_{1/2}$ ,  $RZ_2SiO_{1/2}$  et  $Z_3SiO_{1/2}$ , et

- les symboles R et Z sont tels que définis ci-dessus dans la formule (II).

[0083] Selon un mode de réalisation, dans la formule (II) ci-dessus, parmi les groupes Y' alcénylcarbonyloxy susmentionnés, on peut citer l'acryloxy  $[CH_2=CH-CO-O-]$  et le groupe méthacryloxy  $[CH_2=C(CH_3)-CO-O-]$ . Avantageusement, l'organopolysiloxane **A** comprend au moins 2 groupes Y' alcénylcarbonyloxy, de préférence, au moins 3 groupes Y' alcénylcarbonyloxy.

[0084] A titre d'illustration du symbole Y dans les motifs de formule (II), on mentionnera les groupes :

$-CH_2-$  ;

$-(CH_2)_2-$  ;

$-(CH_2)_3-$  ;

$-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$  ;

$-(CH_2)_3-NR'-CH_2-CH_2-$  ; avec R' qui est un groupe alkyle en  $C_1-C_6$

$-(CH_2)_3-OCH_2-$  ;

$-(CH_2)_3-[O-CH_2-CH(CH_3)-]_n-$  ; avec n = 1 à 25

$-(CH_2)_3-O-CH_2-CH(OH)-(-CH_2-)$  ;

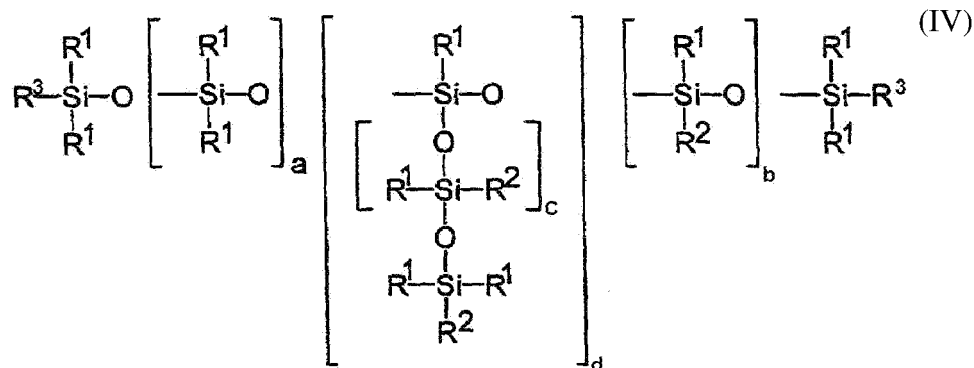
$-(CH_2)_3-O-CH_2-C(CH_2-CH_3)[-CH_2-]_2$  ;

$-(CH_2)_3-O-CH_2-C[-(CH_2)-]_3$  et

$-(CH_2)_2-C_6H_9(OH)-$ .

[0085] De préférence, l'organopolysiloxane **A** répond à la formule (IV) suivante :

[Chem 2]



formule dans laquelle :

- les symboles R<sup>1</sup>, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>18</sub> linéaire ou ramifié, un groupe aryle ou alkyle en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>, lesdits groupes alkyle et aryle pouvant être éventuellement substitués, de préférence par des atomes d'halogène, ou un groupe –OR<sup>5</sup> avec R<sup>5</sup> étant un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné comprenant de 1 à 10 atomes de carbone,
- les symboles R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents, représentent chacun soit un groupe R<sup>1</sup> soit un groupe monovalent de formule Z = –Y-(Y')<sub>n</sub> dans laquelle :
  - Y représente un groupe polyvalent alkylène ou hétéroalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, lesdits groupes alkylène et hétéroalkylène pouvant être linéaires ou ramifiés, et pouvant éventuellement être entrecoupés par un ou plusieurs groupes cycloalkylène, et éventuellement être prolongés par des radicaux bivalents oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, lesdits groupes alkylène, hétéroalkylène, oxyalkylène et polyoxyalkylène pouvant éventuellement être substitués par un ou plusieurs groupes hydroxy,
  - Y' représente un groupe monovalent alcénylcarbonyloxy,
  - n est égal à 1, 2 ou 3, et
  - avec a = 0 à 1000, b = 0 à 500, c = 0 à 500, d = 0 à 500 et a+b+c+d = 0 à 2500, de préférence a = 0 à 500 et a+b+c+d = 0 à 500,
  - à la condition qu'au moins un symbole R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup> représente le groupe monovalent de formule Z, de préférence, au moins deux symboles R<sup>2</sup> ou R<sup>3</sup> représentent un groupe monovalent de formule Z.

[0086] Selon un mode de réalisation préféré, dans la formule (IV) ci-dessus :

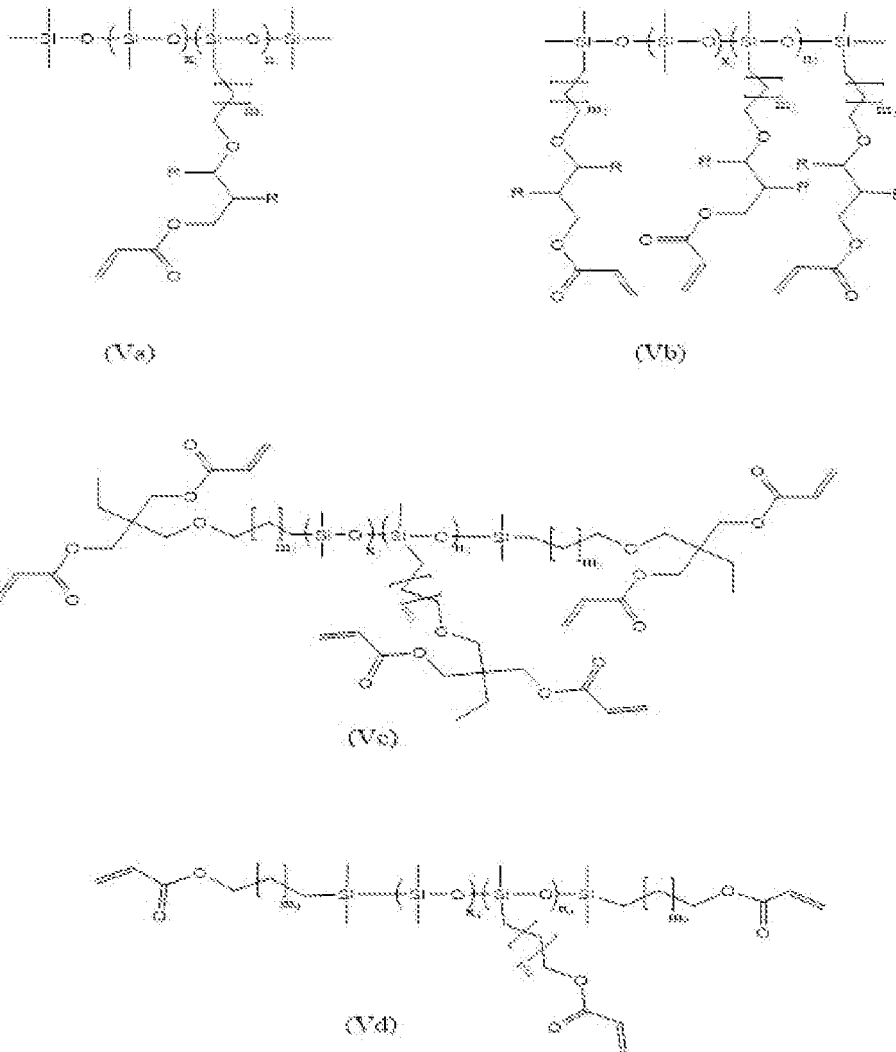
- c=0, d=0, a= 1 à 1000, b= 1 à 250, le symbole R<sup>2</sup> représente le groupe monovalent de formule Z et les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> ont la même signification que ci-dessus.

[0087] De manière encore plus préférentielle, dans la formule (V) ci-dessus :

- c=0, d=0, a= 1 à 500, b= 2 à 100, le symbole R<sup>2</sup> représente le groupe monovalent de formule Z et les symboles R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> ont la même signification que ci-dessus.

[0088] Selon un mode de réalisation, l'organopolysiloxane **A** selon l'invention répond à l'une des formules suivantes (Va), (Vb), (Vc) ou (Vd):

[Chem 3]



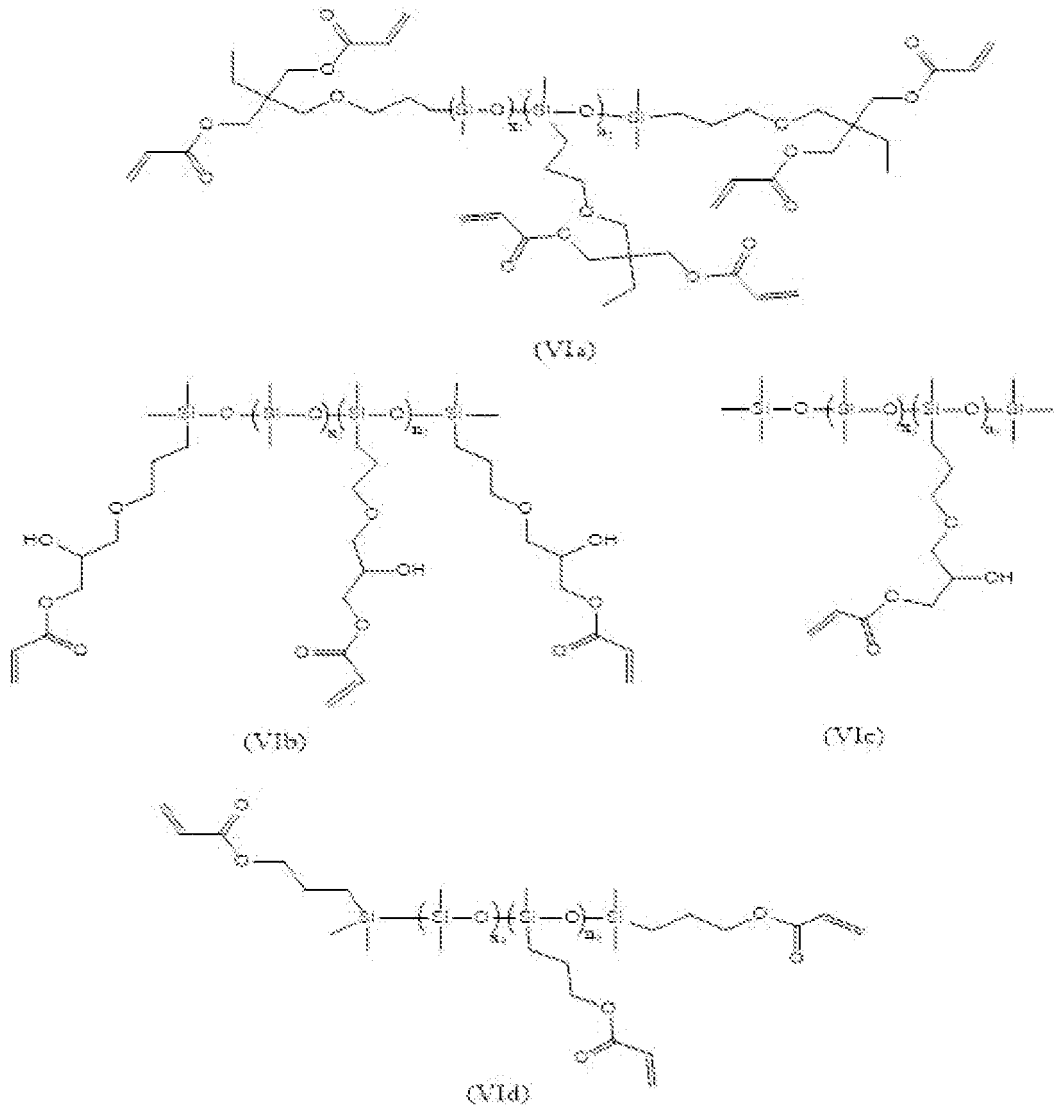
dans lesquelles :

R identique ou différent représente un atome d'hydrogène ou un groupement hydroxyle ;

- $x_1$  est un entier compris entre 1 et 1000 ; de préférence  $x_1$  est compris entre 1 et 500 ;
- $n_1$  est un entier compris entre 1 et 100, de préférence  $n_1$  est compris entre 2 et 50 ;
- $x_2$  est un entier compris entre 1 et 1000, de préférence  $x_2$  est compris entre 1 et 500 ;
- $n_2$  est un entier compris entre 0 et 100, de préférence  $n_2$  est compris entre 0 et 50 ;
- $x_3$  est un entier compris entre 1 et 1000, de préférence  $x_3$  est compris entre 1 et 500 ;
- $n_3$  est un entier compris entre 0 et 100, de préférence  $n_3$  est compris entre 0 et 50 ;
- $x_4$  est un entier compris entre 1 et 1000, de préférence  $x_4$  est compris entre 1 et 500 ;
- $n_4$  est un entier compris entre 0 et 100, de préférence  $n_4$  est compris entre 0 et 50 ;
- $m_1, m_2, m_3$  et  $m_4$  sont des entiers compris entre 1 et 8.

[0089] Selon un mode de réalisation, l'organopolysiloxane A selon l'invention répond à l'une des formules suivantes (VIa), (VIb), (VIc) ou (VI d) :

[Chem 4]



dans lesquelles :

- $x_1$  est un entier compris entre 1 et 1000 ; de préférence  $x_1$  est compris entre 1 et 500,
- $n_1$  est un entier compris entre 0 et 100, de préférence  $n_1$  est compris entre 0 et 50,
- $x_2$  est un entier compris entre 1 et 1000, de préférence  $x_2$  est compris entre 1 et 500
- $n_2$  est un entier compris entre 0 et 100, de préférence  $n_2$  est compris entre 0 et 50,
- $x_3$  est un entier compris entre 1 et 1000, de préférence  $x_3$  est compris entre 1 et 500,
- $n_3$  est un entier compris entre 1 et 100, de préférence  $n_3$  est compris entre 1 et 50,
- $x_4$  est un entier compris entre 1 et 500, de préférence  $x_4$  est compris entre 1 et 200,
- $n_4$  est un entier compris entre 0 et 100, de préférence  $n_4$  est compris entre 0 et 50.

[0090] Selon la méthode de l'invention, la composition silicone photoréticulable **X** peut comprendre de 10 à 99,9% massique d'organopolysiloxane **A**, par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**.

[0091] De préférence, la composition silicone photoréticulable **X** peut comprendre de 10 à 99,5% massique d'organopolysiloxane **A**, par rapport à la masse totale de la com-



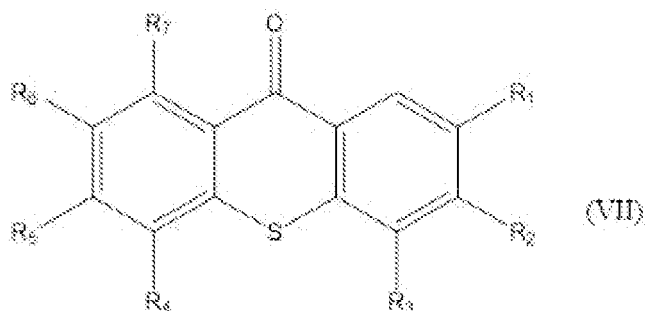
position silicone photoréticulable **X**. Bien entendu, selon les variantes de l'invention, l'organopolysiloxane **A** peut-être un mélange de composés répondant à la définition de l'organopolysiloxane **A**.

### Photoamorceur radicalaire **B** :

[0092] La composition silicone photoréticulable **X** de l'invention comprend un photoamorceur radicalaire **B** choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthone.

[0093] Selon un mode de réalisation, la composition silicone photoréticulable **X** de l'invention comprend un photoamorceur radicalaire **B** de formule (VII) suivante :

[Chem 5]



dans laquelle,

$R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un hydroxyle et un groupement de formule  $-OZ$  avec le symbole  $O$  étant un atome d'oxygène et le symbole  $Z$  étant choisi parmi le groupe constitué par :

un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$  ou alcényle en  $C_2-C_{20}$ ,

un groupe  $-(C=O)-R_8$ , avec le radical  $R_8$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$

alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles et  $C_6-C_{12}$ aryles, et

un groupe  $-\text{Si}(R_9)_3$ , où le groupement  $R_9$  identiques ou différents sont choisis parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles,  $C_6-C_{12}$  aryles,  $C_1-C_{20}$  alkoxyyles et l'atome d'hydrogène ;

$R_2$  est choisi parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_6$ , un groupe  $-(C=O)-R_{10}$  avec le radical  $R_{10}$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles,  $C_6-C_{12}$ aryles,  $O-R_{11}$  et  $-(N-(R_{11})_2)$  avec le radical  $R_{11}$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{12}$  alkyles ;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène et un groupement alkyl en  $C_1-C_6$  ;

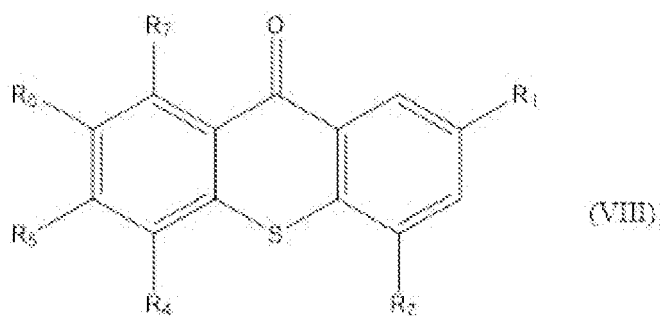
et avec l'une des conditions suivantes :

- au moins un des substituants  $R_1$  ou  $R_3$  est un groupement de formule  $-OZ$ , ou

- le substituant  $R_2$  est un groupement de formule  $-(C=O)-R_{10}$ .

[0094] Selon un mode de réalisation, la composition silicone photoréticulable **X** de l'invention comprend un photoamorceur radicalaire **B** de formule (VIII) suivante :

[Chem 6]



dans laquelle,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un hydroxyle et un groupement de formule -OZ avec le symbole O étant un atome d'oxygène et le symbole Z étant choisi parmi le groupe constitué par :

un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>,

un groupe -(C=O)-R<sub>8</sub>, avec le radical R<sub>8</sub> étant choisi parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles et C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aryles, et

un groupe -Si(R<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, où le groupement R<sub>9</sub> identiques ou différents sont choisis parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryles, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxyyles et l'atome d'hydrogène ;

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène et un groupement alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ;

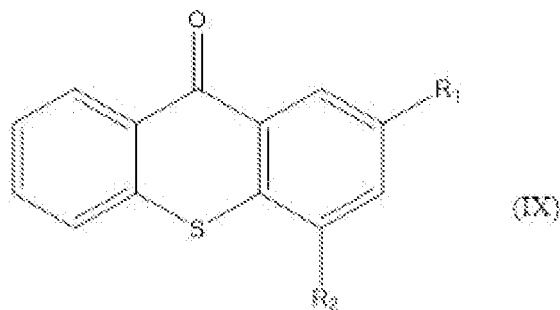
et avec l'une des conditions suivantes :

- au moins un des substituants R<sub>1</sub> ou R<sub>3</sub> est un groupement de formule -OZ

- le substituant R<sub>2</sub> est un groupement de formule -(C=O)-R<sub>10</sub>.

[0095] La composition silicone photoréticulable **X** de l'invention comprend un photoamorceur radicalaire **B** de formule suivante photoamorceur radicalaire **B** de formule (IX) suivante :

[Chem 7]



dans laquelle,

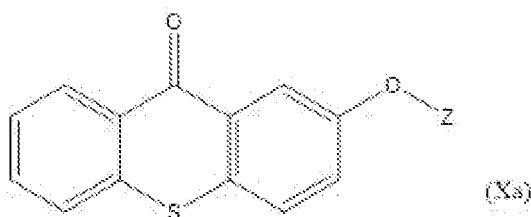
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un hydroxyle et un groupement de formule -OZ avec le symbole O étant un atome d'oxygène et le symbole Z étant choisi parmi le groupe constitué par :

un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>  
 un groupe -(C=O)-R<sub>3</sub>, avec le radical R<sub>3</sub> étant choisi parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles et C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aryles, et  
 un groupe -Si(R<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, où les groupes R<sub>4</sub> identiques ou différents sont choisis parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aryles, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkoxyes et l'atome d'hydrogène,  
 et avec la condition qu'au moins un des substituants R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> est un groupement de formule -OZ.

[0096] A titre d'exemples de photoamorceurs radicalaires **B** de formule (IX) on citera notamment les composés suivants : 2-méthoxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS = 40478-83-8), 2-éthoxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS= 5543-66-8), 2-hexyloxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS = 5596-56-5), 2-octyloxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS 2259316-46-4), 2-décyloxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS 2259316-47-5), 2-dodécyloxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS 2258641-35-7), 2-acétoxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS 92439-12-8), 2-[(trimethylsilyl)oxy]-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS= 32747-67-4), 2-propenoic acid-9-oxo-9H thioxanthen-2-yl ester (RN-CAS = 113797-58-3), 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl ester, 4-méthoxy-9H-thioxanthen-9-one (RN -CAS = 57275-18-0), 4-éthoxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS= 57275-11-3), 4-propoxy-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS 106221-19-6), 4-hexyloxy-9H-thioxanthen-9-one, 4-octyloxy-9H-thioxanthen-9-one, 4-décyloxy-9H-thioxanthen-9-one, 4-dodécyloxy-9H-thioxanthen-9-one, 4-acétyloxy-9H-thioxanthen-9-one, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-9H-thioxanthen-9-one, 4-propenoic acid-9-oxo-9H thioxanthen-2-yl ester, 2,4-Diethyl-9H-thioxanthen-9-one (RN-CAS 82799-44-8), 4-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl ester, et leurs mélanges. Ces composés ont été synthétisés et décrits dans la demande internationale WO 2018/234643.

[0097] Selon un mode de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthe de formule suivante (Xa) :

[Chem 8]

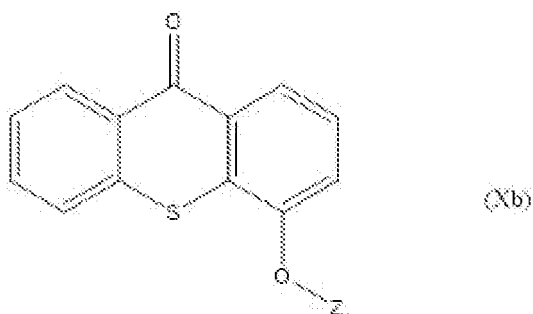


dans laquelle le symbole Z étant choisi parmi le groupe constitué par : un groupe

alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$  ou alcényle en  $C_2-C_{20}$ , un groupe  $-(C=O)-R_3$ , avec le radical  $R_3$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles et  $C_6-C_{12}$ aryles.

[0098] Selon un mode de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthone de formule suivante (Xb) :

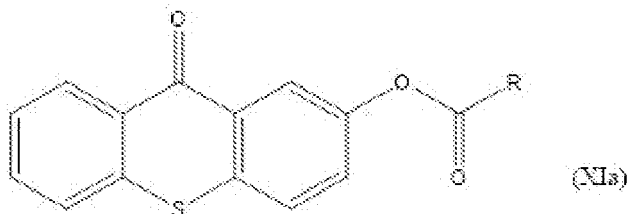
[Chem 9]



dans laquelle le symbole Z étant choisi parmi le groupe constitué par : un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$  ou alcényle en  $C_2-C_{20}$ , un groupe  $-(C=O)-R_3$ , avec le radical  $R_3$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles et  $C_6-C_{12}$ aryles.

[0099] Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthone, de formule suivante (XIa) :

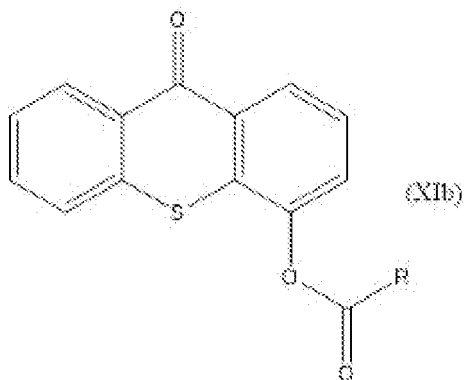
[Chem 10]



dans laquelle, R est choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles et  $C_6-C_{12}$ aryles.

[0100] Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthone, de formule suivant (XIb) :

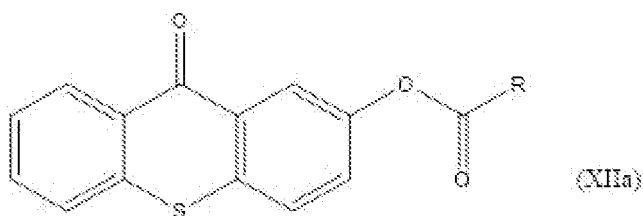
[Chem 11]



dans laquelle, R est choisi parmi les groupes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyles, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> alcényles, C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cycloalkyles et C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>aryles.

[0101] Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthone, de formule suivante (XIIa) :

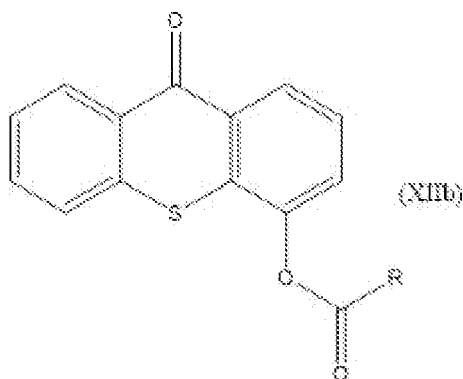
[Chem 12]



dans laquelle, R représente un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alkyles, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, préférentiellement en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>.

[0102] Selon un mode avantageux de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** est choisi dans le groupe constitué par les dérivés de thioxanthone, de formule suivant (XIIb) :

[Chem 13]



dans laquelle, R représente un groupe C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alkyles, de préférence en C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, préférentiellement en C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>.

[0103] Selon un mode de réalisation de l'invention, le photoamorceur radicalaire **B** de l'invention est choisi parmi le 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl ester,

4-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl ester, et leurs mélanges.

- [0104] Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique du photoamorceur radicalaire **B** est de 0,1 à 20% par rapport à la masse totale de la composition photoréticulable **X**, de préférence de 0,1 à 5%, préférentiellement de 0,2 à 2%, plus préférentiellement de 0,4 à 1,5% par rapport à la masse totale de la composition photoréticulable **X**.

**Amine tertiaire C :**

- [0105] La composition silicone photoréticulable **X** de l'invention comprend une amine tertiaire **C**. On appelle amine tertiaire une amine où trois groupements différents de l'hydrogène sont liés à l'atome d'azote. Par exemple, la triméthylamine est une amine tertiaire de formule  $N(CH_3)_3$  car trois groupes méthyle sont liés à l'azote.
- [0106] De préférence, l'amine tertiaire **C** comprend au moins un atome d'azote et alternativement au moins deux atomes d'azotes.
- [0107] A titre d'exemples d'amines tertiaires acycliques **C** de formule (XV) on citera notamment les composés suivants : triisopropylamine (CAS 3424-21-3), triisobutylamine (CAS 1116-40-1), triisopentylamine (CAS 645-41-0), triisooctylamine (CAS 25549-16-0), triisononylamine (CAS 38725-13-2), triisodecylamine (CAS 35723-89-8), tripropylamine (CAS 102-69-2), tributylamine (CAS 102-82-9), tripentylamine (CAS 621-77-2), trihexylamine (CAS 102-86-3), triheptylamine (CAS 2411-36-1), trioctylamine (CAS 1116-76-3), trinonylamine (CAS 2044-22-6), tridecan-1-amine (CAS 5910-77-0), tridodecylamine (CAS 102-87-4), N,N-Diisopropylethylamine (CAS 7087-68-5), N,N-Dimethyloctylamine (CAS 7378-99-6), N,N-Dimethyldecylamine (CAS 1120-24-7), Tris(2-ethylhexyl)amine (CAS 1860-26-0), N,N,N',N'-Tetraméthyl-1,6-hexanediamine (CAS 111-18-2), N,N-Diméthylododécylamine (CAS 112-18-5), N,N,N',N'-Tetraméthyl-1,3-propanediamine (CAS 110-95-2), N,N-Diméthylodécylamine (CAS 124-28-7), Tris(triéthoxysilylméthyl)amine (CAS 120435-76-7), Tris(triéthoxysilylpropyl)amine (CAS 18784-74-2), N,N-diéthylaminométhyl triméthoxysilane (CAS 67475-66-5), Bis(3-triméthoxysilylpropyl)-N-méthylamine (CAS 31024-70-1), N,N-diéthyl-3-aminopropyltriméthoxysilane (CAS 41051-80-3), nN,N-diméthylaminodiméthylsilane (CAS 22705-35-4), 3-(N,N-diméthylaminopropyl)triméthoxysilane (CAS 2530-86-1), (N,N-diéthylaminométhyl)triéthoxysilane (CAS 15180-47-9).
- [0108] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XIII) :

[Chem 14]



dans laquelle,

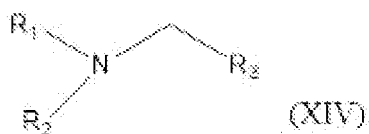
$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_4)_2$  où  $R_4$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[0109] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XIV) :

[Chem 15]



dans laquelle,

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

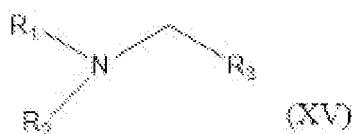
un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_4)_2$  où  $R_4$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ ,

- un groupement  $\text{SiMe}_3$ ,
  - un groupement  $\text{Si}(\text{O-Alk})_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones,
- et avec la condition qu'au moins :
- un groupement  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ou  $\text{R}_3$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$
  - un groupement  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ou  $\text{R}_3$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  substitué par un groupement amino-alkyle de la forme  $\text{N}(\text{R}_4)_2$  où  $\text{R}_4$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , de préférence en  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ , ou
  - un groupement  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  ou  $\text{R}_3$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  substitué par un groupement  $\text{Si}(\text{O-Alk})_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[0110] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XV) :

[Chem 16]

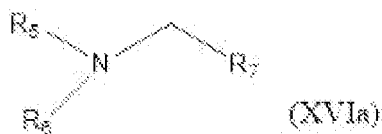


dans laquelle,

- $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  et  $\text{R}_3$  identiques ou différents, sont choisis parmi :
- un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , de préférence en  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ , préférentiellement en  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ , ou alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:
    - un groupement amino-alkyle de la forme  $\text{N}(\text{R}_4)_2$  où  $\text{R}_4$  représente un groupe alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , de préférence en  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ ,
    - un groupement  $\text{SiMe}_3$ ,
    - un groupement  $\text{Si}(\text{O-Alk})_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[0111] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIa) :

[Chem 17]



dans laquelle,

- $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  et  $\text{R}_7$  identiques ou différents, sont choisis parmi :



un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, préférentiellement en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme N(R<sub>8</sub>)<sub>2</sub> où R<sub>8</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>,
- un groupement SiMe<sub>3</sub>,
- un groupement Si(O-Alk)<sub>3</sub> avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones,

et avec la condition qu'au moins :

- un groupement R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ou R<sub>7</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>.

[0112] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIb) :

[Chem 18]



dans laquelle,

R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> identiques ou différents, sont choisis parmi :

- un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ou alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

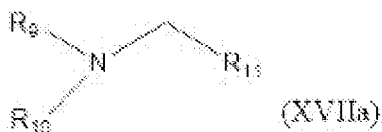
- un hétéroatome O, N ou S,
- un groupement hydroxyle

et avec la condition qu'au moins :

- un groupement R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> ou R<sub>7</sub> représente un groupe alkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>.

[0113] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIIa) :

[Chem 19]



dans laquelle,

$R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{12})_2$  où  $R_{12}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones,

et avec la condition qu'au moins :

- un groupement  $R_9$ ,  $R_{10}$  ou  $R_{11}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  substitué par un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[0114] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIIb) :

[Chem 20]



dans laquelle,

$R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

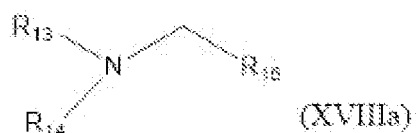
- un hétéroatome O, N ou S,
- un groupement hydroxyle
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones,

et avec la condition qu'au moins :

-un groupement  $R_9$ ,  $R_{10}$  ou  $R_{11}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  substitué par un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[0115] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIIIa) :

[Chem 21]



dans laquelle,

$R_{13}$ ,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

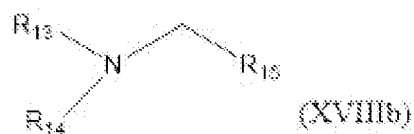
- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{16})_2$  où  $R_{16}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones,

et avec la condition qu'au moins :

- un groupement  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  substitué par un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{16})_2$  où  $R_{16}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ .

[0116] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIIIb) :

[Chem 22]



dans laquelle,

$R_{13}$ ,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un hétéroatome O, N ou S,

- un groupement hydroxyle

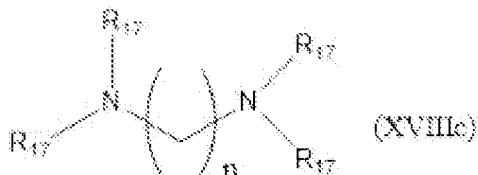
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{16})_2$  où  $R_{16}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$

et avec la condition qu'au moins :

- un groupement  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  substitué par un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{16})_2$  où  $R_{16}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ .

[0117] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire acyclique **C** comprend deux atomes d'azotes et est représenté par la formule (XVIIIc) :

[Chem 23]



dans laquelle  $R_{17}$  identiques ou différents, représentent :

- un groupe alkyle en  $C_3$ - $C_{15}$ ,

- un groupe alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{15}$ , plus préférentiellement en  $C_5$ - $C_{15}$  ;

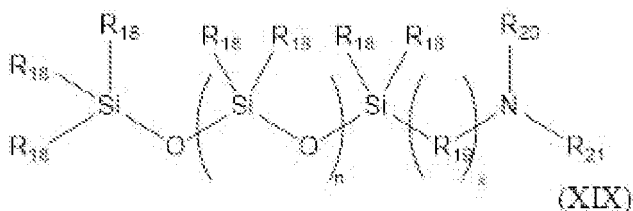
et  $n$  un entier naturel compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 12, de préférence entre 1 et 6.

[0118] Alternativement, l'amine tertiaire acyclique **C** est une amine tertiaire acyclique dite « greffée sur silicone ».

[0119] L'amine tertiaire acyclique **C** comprend au moins une fonction siloxane. De préférence, l'amine tertiaire acyclique **C** comprend au moins une fonction siloxane présentant de 1 à 100 motifs, préférentiellement de 1 à 50 motifs et plus préférentiellement de 1 à 20 motifs.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XIX) :

[Chem 24]



dans laquelle,

$R_{18}$  est choisi parmi un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_2-C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5-C_{12}$  ;

$R_{19}$  est choisi parmi un groupe alkyle en  $C_1-C_{10}$ , de préférence en  $C_1-C_6$ , préférentiellement en  $C_1-C_3$  ;

$R_{20}$  et  $R_{21}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_2-C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5-C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi :

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones ;

$n$  est un entier naturel de 0 à 100, de préférence de 0 à 50, préférentiellement de 0 à 25 ;

$x$  est un entier naturel de 0 à 10.

[0120] De préférence, l'amine tertiaire acyclique **C** présente une faible toxicité au vu de son utilisation dans des compositions photoréticulables.

[0121] Dans le cadre de la présente demande, le potentiel d'oxydoréduction des amines tertiaires **C** peut être mesuré selon une méthode de voltampérométrie cyclique.

[0122] Pour ce faire, une cellule de mesure en verre est remplie au tiers avec la solution d'électrolyte support (tetrabutylammonium hexafluorophosphate 40g/L dans l'acétonitrile) puis scellée de manière étanche en maintenant un flux d'argon. Une électrode de travail et une contre-électrode, toutes deux en platine, servent à faire la mesure alors qu'une électrode au calomel saturé sert de référence (ECS). Une goutte ou une pointe de spatule de produit est ajoutée sous agitation, puis un potentiostat relié à un logiciel permet de mesurer le courant produit en  $\mu A$  lorsque le potentiel varie de 0 à 2V, puis de 2V à 0V. A l'image d'un saut de pH on observe alors une inflexion dont le maximum, mesuré avec la méthode de la dérivée, correspond au potentiel d'oxydation du composé étudié.

[0123] Selon un mode de réalisation de l'invention, l'amine tertiaire acyclique **C** a un potentiel d'oxydo-réduction inférieur à 1,2 V/ECS. De préférence, l'amine tertiaire acyclique **C** a un potentiel d'oxydo-réduction de 0,4 à 1,1 V/ECS, préférentiellement

de 0,7 à 1,1 V/ECS, encore plus préférentiellement de de 0,7 à 0,9 V/ECS ou de 0,8 à 1 V/ECS.

[0124] Selon un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique de l'amine tertiaire **C** est de 0,1 à 20% par rapport à la masse totale de la composition photoréticulable **X**, de préférence de 0,1 à 5%, préférentiellement de 0,2 à 2%, plus préférentiellement de 0,4 à 1,5% par rapport à la masse totale de la composition photoréticulable **X**.

[0125] Selon un mode de réalisation de l'invention, le rapport de quantité molaire d'amine tertiaire **C** par rapport à la quantité molaire de photoamorceur radicalaire **B** dans la composition photoréticulable **X** est de 1,5 à 13,5, de préférence de 2 à 6,5, préférentiellement de 3 à 5.

#### **Composition sans charge :**

[0126] Dans un mode de réalisation, la méthode de l'invention est caractérisée en ce que la composition silicone photoréticulable **X** comprend :

- de 10 à 99% massique d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (meth)acrylate ;
- de 0,1 à 5% d'au moins un photoamorceur radicalaire **B** tel que défini précédemment ;
- de 0,1 à 10% d'au moins une amine tertiaire **C** telle que définie précédemment.

[0127] Au sens de la présente invention, on entend par  $t_{100\mu\text{m}}$  le temps nécessaire pour lequel on obtient une couche réticulée d'une profondeur de 100 $\mu\text{m}$ .

[0128] Selon le procédé de l'invention, la composition photoréticulable **X** forme une couche réticulée d'une profondeur de 100 $\mu\text{m}$ , pour un  $t_{100\mu\text{m}}$  compris de 0,1 à 20s, de préférence de 0,1 à 15s, préférentiellement de 0,1 à 10s.

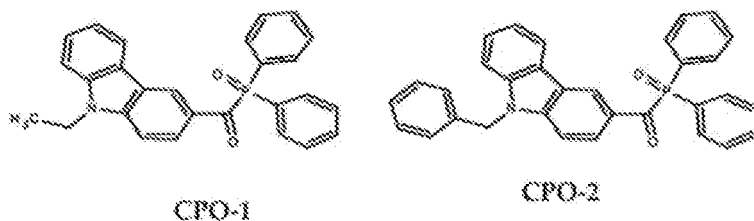
#### **Autres additifs :**

[0129] Dans un mode de réalisation la méthode de l'invention est caractérisée en ce que la composition photoréticulable **X** comprend en outre un photoamorceur choisi dans le groupe constitué par les photoamorceurs radicalaire de type I ou les photoamorceurs radicaux de type II.

[0130] Ainsi, la composition photoréticulable **X** peut comprendre en outre un photoamorceur choisi dans le groupe des photoamorceurs radicalaire de type I tels que :

Les acyles phosphine oxides, bis-acyles phosphine oxides et leurs dérivés comme par exemple le Diphényle(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (TPO), l'éthyle (2,4,6-trimethylbenzoyl)phénylphosphinate (TPO-L), le phényle bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide (BAPO), benzoin ether, benzoyl oxime, acétophénone & hydroxyacétophénone (HAP), phenylglyoxal, alpha-hydroxycétones, alpha-aminocétones et CPO-1 & CPO-2 :

[Chem 25]



[0131] En exemple de produits commerciaux de tels photoamorceurs on peut notamment citer :

[0132] bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phényle phosphine oxide commercialisé sous le nom OMNIRAD™ 819 par IGM Resin B.V. ; mélanges liquides d'oxydes d'acylphosphine avec au moins un autre photoamorceur commercialisé par IGM Resin B.V. sous le nom OMNIRAD™ 1000, OMNIRAD™ 2022, OMNIRAD™ 2100 ou OMNIRAD™ 4265 ; 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl-(2-hydroxy-2-propyl), 2-hydroxy-2-methylpropiophenone commercialisé par IGM Resin B.V. sous le nom "OMNIRAD™ 1173" ; 2-benzyl-2-(N,N- dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanone commercialisé par IGM Resin B.V. sous le nom OMNIRAD™ 369 ou comme Irgacure® 369 par Ciba®) ; 2,2-dimethoxy-1,2-diphénylethan-1-one commercialisé par Ciba® sous le nom Irgacure® 651; 2- Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-one commercialisé par IGM Resin B.V. sous le nom OMNIRAD™ 907 ou comme Irgacure® 907 par Ciba®) ; 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone commercialisé par Ciba® sous le nom Darocure® 1173 ; 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone type I (Irgacure 184).

[0133] Ainsi, la composition photoréticulable **X** peut comprendre en outre un photoamorceur choisi dans le groupe des photoamorceurs radicalaire de type II tels que :

Les benzophénones comme par exemple 1-hydroxycyclohexyl benzophénone commercialisé par IGM Resin B.V. sous le nom "OMNIRAD™ 184" ; les thioxanthonnes comme par exemple l'isopropylthioxanthone, le thioxanthone néodécanoate ou les thioxanthonnes substitués tels que divulgués dans la demande de brevet WO2018/234643 ; les xanthènes comme le 9-xanthenone ; les anthraquinones et les hydroxyanthraquinones comme le 4-dihydroxyanthraquinone, le - 2-methylantraquinone, 2,2'-bis(3-hydroxy-1,4-naphthoquinone), 2,6-dihydroxyanthraquinone, 1,5-dihydroxyanthraquinone, 2-ethylanthraquinone, 2-methylantraquinone, 1,8-dihydroxyanthraquinone, 1,3-diphényl-1,3-propanedione, 5,7-dihydroxyflavone.

[0134] La composition silicone photoréticulable **X** peut également comprendre d'autres additifs tels que les inhibiteurs de polymérisation, les charges, les virucides, les bac-

téricides, les additifs anti-abrasion, des promoteurs d'adhésions et les pigments (organiques ou minéraux). Parmi les inhibiteurs de polymérisation, on peut citer les phénols, l'hydroquinone, le 4-OMe-phénol, le 2,4,6-tritertiary-butyl phénol (BHT), la phénothiazine, et les radicaux nitroxytes tel que le (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO). Parmi les promoteurs d'adhésions on peut citer notamment le MEMO (methacryloxypropyltriméthoxysilane) et ses dérivés

[0135] La composition silicone photoréticulable **X** peut également comprendre un composé organique **O** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate.

[0136] Par composé organique **O** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate, on entend tout composé comprenant une ou plusieurs fonctions (méth)acrylates.

[0137] Selon un mode de réalisation, le composé organique **O** comprenant au moins une fonction (méth)acrylate ne comprend pas de structure siloxane.

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

[0138] A titre d'exemple de composé organique **O** comprenant une fonction (méth)acrylate, on peut citer (noms chimiques en anglais): ethylhexyl acrylate, stearyl acrylate, tetrahydrofurfuryl acrylate, lauryl acrylate, isodecyl acrylate, 2(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate, cyclohexyl acrylate, isooctyl acrylate, tridecyl acrylate, isobornyl acrylate, caprolactone acrylate, alkoxyated phenol acrylates, 1,3-butylene glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, dipropylene glycol diacrylate, alkoxyated hexanediol diacrylates, triméthylolpropane triacrylate, ethoxyated triméthylolpropane triacrylate, propoxyated glycerol triacrylate, pentaerythritol triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, di-triméthylolpropane tetraacrylate, et di-pentaerythritol pentaacrylate.

[0139] La composition silicone photoréticulable **X** peut comprendre de 0 à 50% de composé organique **O** par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**.

[0140] Selon un mode de réalisation, la composition silicone photoréticulable **X** comprend en outre une charge **D**.

[0141] La composition silicone photoréticulable **X** peut comprendre de 0 à 50% massique de charge **D**, de préférence de 10 à 50% de charge **D**, préférentiellement de 10 à 40% de charge **D**, encore plus préférentiellement de 20 à 35% de charge **D** par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**.



- [0142] Selon un mode de réalisation, la composition silicone photoréticulable **X** comprend entre 20 à 30% massique de charge **D** par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**.
- [0143] Cette charge est de préférence minérale. La charge **D** peut être un produit très finement divisé dont le diamètre particulaire moyen est inférieur à 0,1 µm.
- [0144] La charge **D** 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.
- [0145] 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 tétraméthyldivinylsilazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthylméthoxysilane, 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.
- [0146] 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 µm et une surface spécifique généralement inférieure à 30 m<sup>2</sup>/g. Ces charges peuvent avoir été modifiées en surface par traitement avec les divers composés organosiliciques habituellement employés pour cet usage.
- [0147] Ainsi, selon un mode de réalisation la méthode de l'invention est caractérisée en ce que la composition silicone photoréticulable **X** comprend :
- de 10 à 89,8% d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate tel que défini précédemment ;
  - de 0,1 à 5% d'au moins un photoamorceur radicalaire **B** tel que défini pré-

cédemment ;

- de 0,1 à 10% d'au moins une amine tertiaire **C** telle que définie précédemment ;
- de 10 à 50% de charge **D**.

[0148] La composition silicone photoréticulable **X** peut également comprendre un photoabsorbeur **E**. Le photoabsorbeur **E** permet de réduire la pénétration de l'irradiation dans la couche de composition silicone photoréticulable **X** et ainsi d'améliorer la résolution de l'article en élastomère silicone obtenu. Il permet de contrôler la profondeur de pénétration de l'irradiation (Dp) dans la couche de silicone élastomère.

[0149] Selon un mode de réalisation de l'invention, la composition silicone photoréticulable **X** comprend de 0 à 5% massique de photoabsorbeur **E** par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**, et de préférence le photoabsorbeur **E** est choisi parmi le groupe constitué par TiO<sub>2</sub>, ZnO, les hydroxylphényl-s-triazines, les hydroxylphényl-benzotriazoles, les cyano-acrylates, et leurs mélanges.

[0150] La composition silicone photoréticulable **X** peut également comprendre un photostabilisant **F**.

[0151] Le photostabilisant **F** permet de réduire voire stopper l'activité des photoamorceurs, en piégeant les radicaux encore actifs après la mise en œuvre de la méthode de la présente invention. Cela permet ainsi d'accroître les propriétés de transparence de l'article en élastomère silicone obtenu selon la méthode de l'invention.

[0152] La composition silicone photoréticulable **X** comprend en outre de 0 à 2% massique de photostabilisant **F** par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**, et de préférence de 0 à 0,5% massique de photostabilisant **F** par rapport à la masse totale de la composition silicone photoréticulable **X**.

[0153] Ledit photostabilisant **F** est choisi parmi le groupe constitué par les amines encombrées, amines cycliques de 4 à 6 atomes de carbones comme par exemple les composés commerciaux Tinuvin® 249, Tinuvin®292, Tinuvin®123 et leurs mélanges.

[0154] L'invention concerne également une composition silicone photoréticulable **X2** comprenant :

- de 10 à 99% massique d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (meth)acrylate ;
- de 0,1 à 5% d'au moins un photoamorceur radicalaire **B** tel que défini précédemment ;
- de 0,1 à 10% d'au moins une amine tertiaire **C** telle que définie précédemment.

[0155] La composition silicone photoréticulable **X2** comprend en outre au moins un additif. Dans un mode de réalisation, préféré l'additif est une charge, un photoabsorbeur, ou un photostabilisant, et leurs mélanges.

[0156] La composition silicone photoréticulable **X2** peut être utilisée dans des domaines techniques très divers comme les encres d'impression, les techniques d'impression, les

vernis, les revêtements pour bois, les revêtements pour plastiques, les revêtements pour métaux, les adhésifs, et l'impression 3D.

[0157] Il est donc possible de l'utiliser avec les outils d'enductions utilisés pour préparer des revêtements silicones antiadhérents.

[0158] L'invention concerne également un procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition silicone photoréticulable **X2** sur un support, 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 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

[0159] Avantagement, le photoamorceur **B** de la composition photoréticulable **X2** est un composé choisi parmi les composés de formule : (VII) à (XIb) et/ou leurs mélanges.

[0160] De même, l'amine tertiaire **C** de la composition photoréticulable **X2** est un composé choisi parmi les composés de formule : (XIII) à (XIX) et/ou leurs mélanges.

[0161] On peut ainsi obtenir un article en élastomère silicone à partir de cette composition photoréticulable **X2**. En d'autres termes, cette composition photoréticulable **X2** peut être utilisée pour obtenir un article en élastomère silicone

[0162] La composition silicone photoréticulable **X2** selon l'invention sans solvant, c'est-à-dire non diluée, peut-être appliquée à l'aide de dispositifs aptes à déposer, d'une façon uniforme, de faibles quantités de liquides. On peut utiliser à cet effet par exemple le dispositif nommé "Helio glissant" comportant en particulier deux cylindres superposés : le rôle du cylindre placé le plus bas, plongeant dans le bac d'enduction où se trouvent les compositions, est d'imprégner en une couche très mince le cylindre placé le plus haut, le rôle de ce dernier est alors de déposer sur le papier les quantités désirées des compositions dont il est imprégné, un tel dosage est obtenu par réglage de la vitesse respective des deux cylindres qui tournent en sens inverse l'un de l'autre.

[0163] On peut effectuer la réticulation, qui se traduit par un durcissement de la composition silicone photoréticulable **X2**, de manière continue en faisant passer le support revêtu de la composition à travers un équipement d'irradiation qui est conçu pour assurer au support revêtu un temps de séjour suffisant pour achever le durcissement du revêtement.

[0164] De préférence, le durcissement est effectué en présence de la plus petite concentration d'oxygène possible, classiquement à une concentration d'oxygène de moins de 100 ppm, et de préférence de moins de 50 ppm. On effectue généralement le durcissement dans une atmosphère inerte, par exemple d'azote ou d'argon.

[0165] Le temps d'exposition nécessaire pour durcir la composition silicone **X2** varie avec des facteurs comme :

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

[0166] Ces paramètres sont bien connus de l'homme de l'art qui saura les adapter.

[0167] Les quantités de composition silicone photoréticulable **X2** déposée sur les supports sont variables et s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m<sup>2</sup> de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés antiadhérentes recherchées. Elles sont le plus souvent comprises entre 0,5 et 1,5 g/m<sup>2</sup> pour des supports non poreux.

[0168] Cette composition silicone photoréticulable **X2** est particulièrement adaptée pour préparer un revêtement silicone antiadhérent sur un support qui est un support souple en textile, en papier, en polychlorure de vinyle, en polyester, en polypropylène, en polyamide, en polyéthylène, en polyéthylène téréphtalate, en polyuréthane ou en fibres de verre non tissés.

[0169] Les supports souples revêtus d'un revêtement silicone antiadhérent peuvent être par exemple:

- un papier ou un film polymère du type polyoléfine (polychlorure de vinyle (PVC), PolyPropylène ou Polyéthylène) ou de type polyester (PolyEthylèneTéréphtalate ou PET),

- un ruban adhésif dont la face interne est enduite d'une couche d'adhésif sensible à la pression et dont la face externe comporte le revêtement silicone antiadhérent ;

- ou un film polymère de protection de la face adhésive d'un élément autocollant ou adhésif sensible à la pression.

[0170] Ces revêtements sont particulièrement adaptés pour leur utilisation dans le domaine de l'anti-adhérence.

[0171] L'invention concerne également un support revêtu susceptible d'être obtenu à partir de la composition décrite ci-dessus. Comme indiqué ci-dessus, le support peut être 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.

[0172] Les supports revêtus ont un caractère anti-adhérent, hydrofugeant, ou permettant des propriétés de surface améliorées tels que le glissant, la résistance au tâchage ou la douceur.

[0173] Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'un support au moins partiellement revêtu d'un revêtement antiadhérent selon l'invention et tel que défini ci-dessus dans le domaine des étiquettes autoadhésives, des bandes incluant les enveloppes, des arts graphiques, des soins médicaux et hygiène.

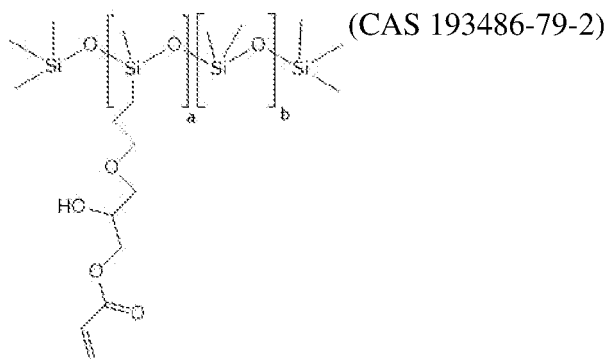
[0174] L'invention concerne également le procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :

- application d'une composition silicone photoréticulable **X2** sur un support, 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 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

### Exemples

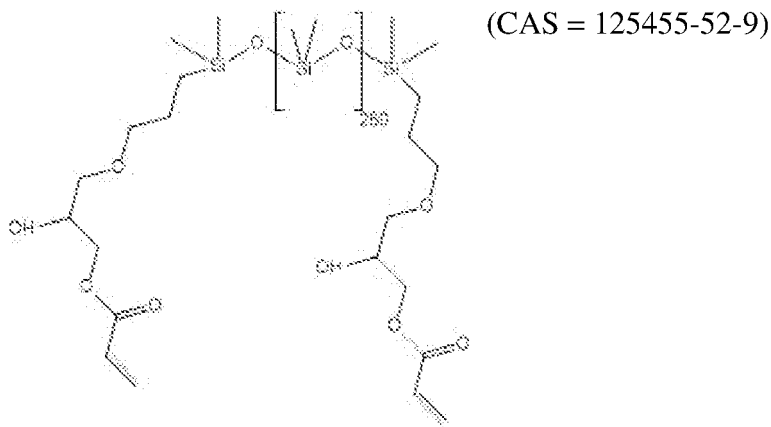
[0175] **Organopolysiloxanes A utilisés dans les exemples :**

[Chem 26]



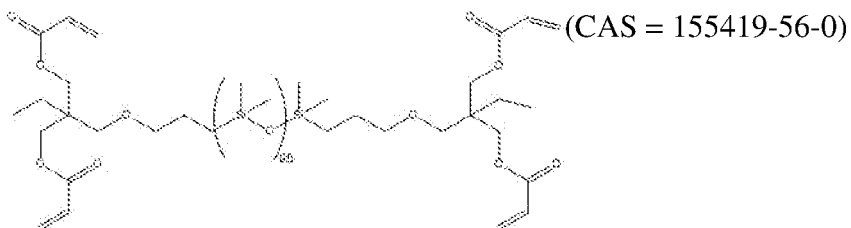
Ce polymère silicone acrylate ayant une masse moléculaire massique  $M_w$  de 7942 g/mol ( $a = 7.5$ ,  $b = 80$ ), sera noté **polymère a<sub>1</sub>** dans la suite des exemples.

[0176] [Chem 27]



Ce polymère silicone acrylate ayant une masse moléculaire massique  $M_w$  de 19 046 g/mol sera noté **polymère a<sub>2</sub>** dans la suite des exemples.

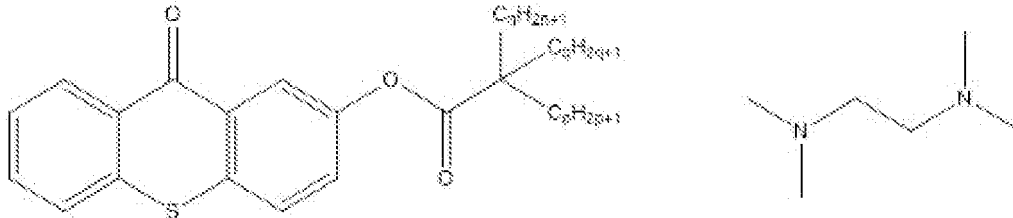
[0177] [Chem 28]



Ce polymère silicone acrylate ayant une masse moléculaire massique  $M_w$  de 7654g/mol, sera noté **polymère a<sub>3</sub>** dans la suite des exemples.

[0178] **Systèmes de photoamorceurs B utilisés dans les exemples :**

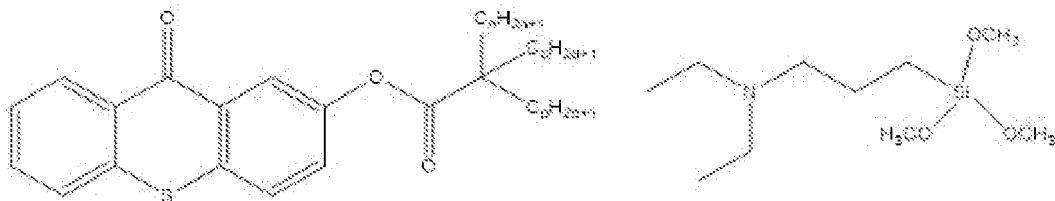
[Chem 29]



**Système 1 (S1)**

Ce système de photoamorceurs de la présente invention noté **S1** est l'association du 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2yl-ester (neo-THX) de masse molaire de 382g/mol (où  $q+n+p = 8$ ) avec le N,N,N',N'-tetramethylenediamine (TMEDA) de masse molaire de 116 g/mol (CAS = 110-18-9).

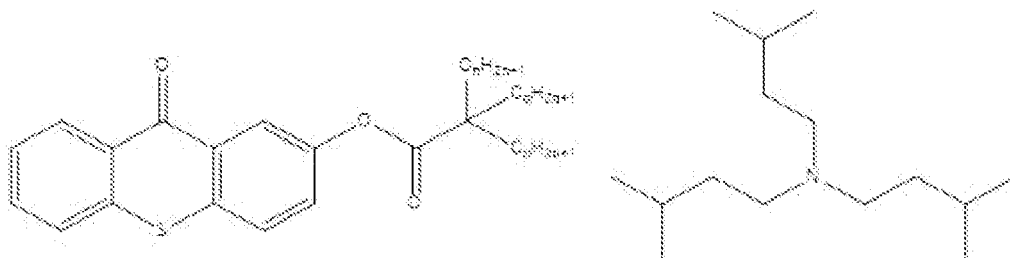
[0179] [Chem 30]



**Système 2 (S2)**

Ce système de photoamorceurs de la présente invention noté **S2** est l'association du 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2yl-ester (neo-THX) de masse molaire de 382g/mol (où  $q+n+p = 8$ ) avec le N,N-Diethyl-3-aminopropyltriméthoxysilane (DEAPTMS) de masse molaire de 235 g/mol (CAS= 41051-80-3).

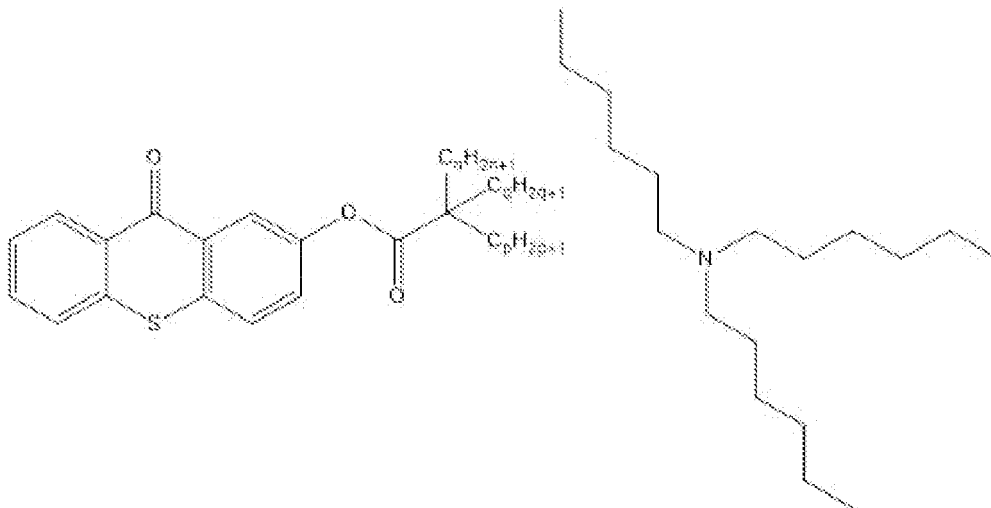
[0180] [Chem 31]



**Système 3 (S3)**

Ce système de photoamorceurs de la présente invention noté **S3** est l'association du 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2yl-ester (neo-THX) de masse molaire de 382g/mol (où  $q+n+p = 8$ ) avec le Triisopentylamine (TIPA) de masse molaire de 227g/mol (CAS = 645-41-0).

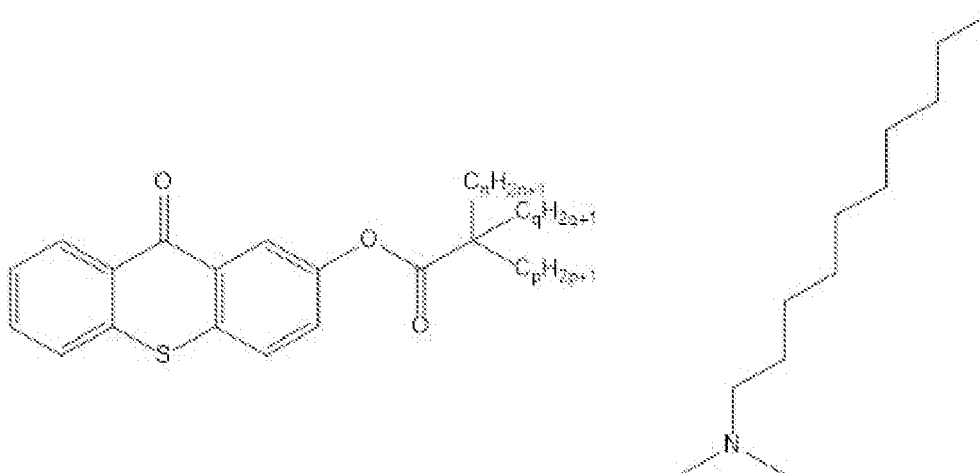
[Chem 32]



#### Système 4 (S4)

Ce système de photoamorceurs de la présente invention noté **S4** est l'association du 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2yl-ester (neo-THX) de masse molaire de 382g/mol (où  $q+n+p = 8$ ) avec la trihexylamine (THXA) de masse molaire de 270g/mol (CAS = 102-86-3).

[0181] [Chem 33]

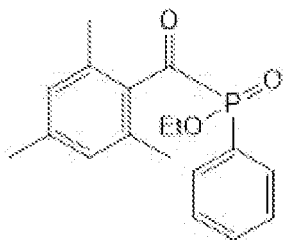


#### Système 5 (S5)

Ce système de photoamorceurs de la présente invention noté **S5** est l'association du 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2yl-ester (neo-THX) de masse molaire de 382g/mol (où  $q+n+p = 8$ ) avec le diméthyl-décylamine (DMDA) de masse molaire de 185g/mol (CAS= 1120-24-7).

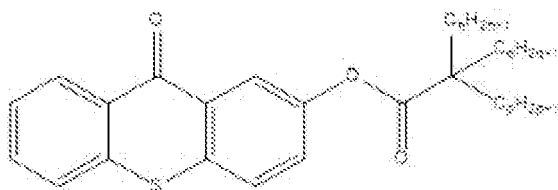
#### Photoamorceur C comparatifs :

[0182] [Chem 34]

**Système comparatif 1 (S<sub>comp1</sub>).**

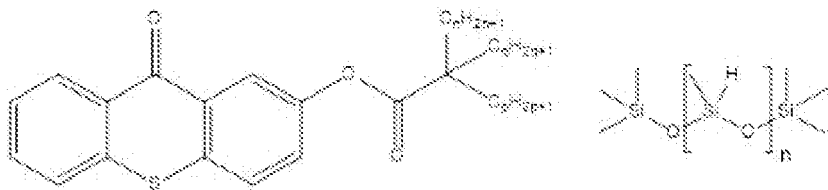
Ce photoamorceur est le Ethyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphinate connu sous la dénomination TPO-L (CAS 84434-11-7) et sera noté **S<sub>comp1</sub>** dans la suite des exemples. Ce photoamorceur comparatif a une masse molaire de 316g/mol.

[0183] [Chem 35]

**Système comparatif 2 (S<sub>comp2</sub>)**

Ce photoamorceur est le 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl-ester (où  $q+n+p = 8$ ) et sera noté **S<sub>comp2</sub>** dans la suite des exemples. Ce photoamorceur comparatif a une masse molaire de 382g/mol.

[Chem 36]

**Système comparatif 3 (S<sub>comp3</sub>)**

[0184] Ce système de photoamorceurs comparatif, noté **S<sub>comp3</sub>**, est l'association du 2-neodecanoic acid 9-oxo-9H-thioxanthen-2-yl-ester de masse molaire de 382g/mol (où  $q+n+p = 8$ ) avec le polyméthylhydrogénosiloxane ayant une viscosité comprise entre 2-5 mPa.s et une masse molaire de 402g/mol ( $n \approx 4$ ).

**Compositions photoréticulables :**

[0185] Dans le cadre des exemples de la présente invention, lorsque l'on souhaite avoir une composition silicone photoréticulable stable pendant une longue durée allant jusqu'à plusieurs mois, on peut alors ajouter à ladite composition 10 à 1000ppm de stabilisant comme le 4-méthoxyphénol.

[0186] Dans la suite des exemples, la composition **1a<sub>1</sub>** désignera le système **S1** mis en œuvre avec le **polymère a<sub>1</sub>** comme organopolysiloxane A.

[0187] La composition **1a<sub>2</sub>** désignera le système **S1** mis en œuvre avec le **polymère a<sub>2</sub>** comme organopolysiloxane A.

[0188] La composition **C1a<sub>2</sub>** désignera le système **S<sub>comp1</sub>** mis en œuvre avec le **polymère a<sub>2</sub>**



comme organopolysiloxane A. Dans le cas spécifique où par exemple le système **S2** est en présence d'un mélange de polymères **a<sub>1</sub>** et **a<sub>3</sub>**, la composition photoréticulable sera alors notée composition **2a<sub>1</sub>+a<sub>3</sub>**.

[0189] Par analogie, les compositions **1, 2 et 3 et C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>** seront notées comme cela est exposé ci-dessus.

#### **Additifs utilisés dans les exemples :**

[0190] Charge D : Silice pyrogénée traitée avec des groupements SiMe<sub>3</sub> en surface avec une surface spécifique BET d'environ 200m<sup>2</sup>/g.

#### **Propriétés physiques et/ou mécaniques :**

[0191] Viscosité : Dans le cadre de la présente demande, la viscosité est mesurée avec un viscosimètre Brookfield CAP 2000+. Ces viscosimètres de type ICI à géométrie cône-plan et vitesse imposée permettent une mesure rapide, à température contrôlée, sur de faibles volumes d'échantillons. Il s'agit d'une caractérisation à fort taux de cisaillement.

[0192] La viscosité de l'échantillon est mesurée à 25°C selon la norme ASTM D4287.

[0193] Allongement à la rupture et résistance à la rupture : Ces deux grandeurs physiques de l'échantillon réticulé sont mesurées à 25°C selon la norme ASTM D412.

[0194] Module d'élasticité à 100% d'allongement : Cette grandeur physique de l'échantillon est mesurée à 25°C selon la norme ASTM D412.

[0195] Dans le cadre de la présente demande, on entend par temps d'amorçage, noté  $t_{\text{amorç}}$ , la durée nécessaire pour que la réticulation soit initiée.

La vitesse maximale de polymérisation ( $R_{p_{\text{max}}}$  en  $\%.s^{-1}$ ) représente la réactivité de la composition photoréticulable, plus précisément le pourcentage maximal de fonctions meth(acrylates) converties en une seconde.

La conversion finale  $Conv_{\text{max}}$  (en %) représente le taux de conversion maximum des fonctions meth(acrylates) des organopolysiloxanes A.

#### **Matériels et appareils :**

[0196] Imprimante ASIGA UV-Max 385 est une imprimante (DLP) 3D : Avant l'ajout dans la cuve de 1L de l'appareil (avec un volume d'impression XYZ : 119x67x75 mm<sup>3</sup>), les compositions photoréticulables sont mélangées manuellement ou à l'aide d'un mélangeur de type Speedmixer. Une éprouvette avec une épaisseur de 2mm+/-0,1 constituée de 27 couches (soit 75µm par couche) est alors conçue par un programme informatique. Sauf indication contraire, dans la présente demande la première couche est irradiée pendant 40s et les suivantes ont été irradiées pendant une durée de 20s pour chaque couche à 385nm et à une énergie définie dans les exemples.

[0197] L'imprimante Anycubic Photon Mono 6K est une imprimante (LCD) 3D : Dans ce cas la lumière provenant d'un ensemble de LED à 405nm est projetée à travers un

écran LCD qui agit comme un masque ne révélant que les pixels nécessaires à l'impression du modèle. Avant l'ajout dans la cuve de 1L de l'appareil (avec un volume d'impression XYZ 192x120x245 mm<sup>3</sup>) les compositions photoréticulables sont mélangées manuellement ou à l'aide d'un mélangeur.

[0198] **Exemple 1 : Etude et caractérisation de compositions photoréticulables selon la présente invention :**

[0199] Exemple 1a : Tableau récapitulatif des compositions photoréticulables utilisées :

[0200] Dans le cadre de cet exemple, l'organopolysiloxane **A** utilisé dans les différentes compositions photoréticulables est le polymère **a<sub>1</sub>**. Le ratio molaire du système **S** mentionné dans le tableau 1 ci-dessous est le ratio molaire de la quantité de matière du photoamorceur radicalaire **B** par rapport à la quantité de matière de l'amine tertiaire engagée **C**.

[Tableaux1]

Composition photoréticulable	Pourcentage massique de photoamorceur par rapport à la masse totale de la composition (%)	Ratio molaire du système <b>S</b>
Composition comparative <b>C<sub>1a<sub>1</sub></sub></b>	<b>S<sub>comp1</sub></b> : 0,6%	-
Composition comparative <b>C<sub>2a<sub>1</sub></sub></b>	<b>S<sub>comp2</sub></b> : 0,5%	-
Composition comparative <b>C<sub>3a<sub>1</sub></sub></b>	<b>S<sub>comp3</sub></b> : 0,5% de neo-THX et 1% de polyméthylhydrosiloxane:	-
Composition <b>1a<sub>1</sub></b>	<b>S1</b> : 0,5% de neo-THX et 0,5% TMEDA	0,3
Composition <b>2a<sub>1</sub></b>	<b>S2</b> : 0,5% de neo-THX et 1% DEAPTMS	0,3

[0201] Exemple 1b : Mesures des propriétés physiques à une longueur d'onde de 385nm (à une énergie de 11,5mW/cm<sup>2</sup>) d'une composition photoréticulable selon le procédé de l'invention :

[0202] Cet exemple vise à comparer le temps d'amorçage noté  $t_{\text{amorç}}$ , la vitesse maximale de polymérisation ( $R_{p_{\text{max}}}$  en %·s<sup>-1</sup>) et la conversion finale  $Conv_{\text{max}}$  (en %) d'une composition photoréticulable selon la présente invention (**1a<sub>1</sub>**, **2a<sub>1</sub>** et **3a<sub>1</sub>**) et d'une composition photoréticulable comparative (**C<sub>1a<sub>1</sub></sub>**, **C<sub>2a<sub>1</sub></sub>**) telles que décrites dans le tableau 1.

[0203] Les essais ont été réalisés avec un spectromètre infrarouge Vertex 70 (Bruker Optics) en conditions laminaires. Ainsi, les formulations ont été disposées entre deux films de propylène avec un espace de 100µm et pris en sandwich avec deux pastilles de BaF<sub>2</sub>.

La source lumineuse est conduite au-dessus de l'échantillon par une fibre optique durant les 100s d'exposition pendant lesquelles un faisceau laser traversant l'échantillon enregistre les spectres infrarouges en continu. Chaque mesure répertoriée dans le tableau ci-dessous est réalisée en triplicata pour s'assurer de la répétabilité des résultats.

[0204] Le tableau 2 ci-dessous indique les valeurs du temps d'amorçage  $t_{\text{amorç}}$ , la vitesse maximale de polymérisation ( $R_{p_{\text{max}}}$  en  $\% \cdot s^{-1}$ ) et de la conversion finale  $Conv_{\text{max}}$  (en  $\%$ ) à une longueur d'onde 385nm.

[0205] [Tableaux2]

Composition photoré- ticulable	$t_{\text{amorç}}$ (s)	$R_{p_{\text{max}}}$ ( $\% \cdot s^{-1}$ )	$Conv_{\text{max}}$ ( $\%$ )
Composition comparative <b>C</b> <b>1a<sub>1</sub></b>	5,1	4,5	93
Composition comparative <b>C</b> <b>2a<sub>1</sub></b>	11,2	4,8	74
Composition comparative <b>C</b> <b>3a<sub>1</sub></b>	5,1	7,1	88
Composition <b>1a<sub>1</sub></b>	1,1	30,1	87
Composition <b>2a<sub>1</sub></b>	1,6	16,4	84

[0206] On remarque qu'à une longueur d'onde de 385nm le temps d'amorçage pour les compositions comparatives est très long (5s à 12s) en comparaison aux valeurs obtenues avec les compositions mettant en œuvre le procédé de la présente invention.

[0207] Les compositions photoréticulables de la présente invention permettent également d'obtenir des vitesses maximales de polymérisation ( $R_{p_{\text{max}}}$ ) très satisfaisantes à une longueur d'onde de 385nm comme le montre les données du tableau ci-dessus.

[0208] Exemple 1c : Mesures des propriétés physiques à une longueur d'onde de 405nm (à une énergie de 11,5mW/cm<sup>2</sup>) d'une composition photoréticulable selon le procédé de l'invention :

[0209] Dans le cadre de cet exemple, l'organopolysiloxane **A** utilisé dans les différentes compositions photoréticulables est le polymère **a<sub>1</sub>**.

[0210] Cet exemple vise à comparer le temps d'amorçage noté  $t_{\text{amorç}}$ , la vitesse maximale de polymérisation ( $R_{p_{\text{max}}}$  en  $\% \cdot s^{-1}$ ) et la conversion finale  $Conv_{\text{max}}$  (en  $\%$ ), d'une composition photoréticulable selon la présente invention (**1a<sub>1</sub>**, **2a<sub>1</sub>**) et d'une composition photoréticulable comparative (**C<sub>1a<sub>1</sub></sub>**, **C<sub>2a<sub>1</sub></sub>**) telles que décrites dans le tableau 1.

[0211] Les essais ont été réalisés en conditions laminaires. Ainsi, les formulations ont été disposées entre deux films de propylène avec un espace de 100 $\mu$ m et pris en sandwich

avec deux pastilles de BaF<sub>2</sub>. La lumière est conduite au-dessus de l'échantillon par un fibre optique durant les 100s d'exposition. Chaque mesure répertoriée dans le tableau ci-dessous est réalisée en triplicata pour s'assurer de la répétabilité des résultats obtenus.

[0212] Le tableau 3 ci-dessous indique les valeurs du temps d'amorçage, de la vitesse maximale de polymérisation ( $R_{p_{max}}$  en  $\%.s^{-1}$ ) et de la conversion finale  $Conv_{max}$  (en %) à 405nm.

[Tableaux3]

Compositions photoréticulables	$t_{amorc}$ (s)	$R_{p_{max}}$ ( $\%.s^{-1}$ )	$Conv_{max}$ (%)
Composition comparative <b>C<sub>1a<sub>1</sub></sub></b>	9,7	2,4	85
Composition comparative <b>C<sub>2a<sub>1</sub></sub></b>	25,5	2,1	60
Composition comparative <b>C<sub>3a<sub>1</sub></sub></b>	-	-	-
Composition <b>1a<sub>1</sub></b>	2,3	28,2	86
Composition <b>2a<sub>1</sub></b>	1,7	17,4	77

[0213] A noter que la réactivité à 405nm de la formulation comparative **C<sub>3a<sub>1</sub></sub>** était trop faible pour être mesurée.

[0214] Néanmoins, on remarque qu'à une longueur d'onde de 405nm le temps d'amorçage pour les compositions photoréticulables comparatives est très long (9,7s à 25,5s) contrairement aux valeurs obtenues avec les compositions photoréticulables mettant en œuvre le procédé de la présente invention.

[0215] Les compositions photoréticulables de la présente invention permettent également d'obtenir des vitesses maximales de polymérisation très satisfaisantes à 405nm comme le montrent les données du tableau ci-dessus.

[0216] Exemple 2 : Evaluation des propriétés physiques et mécaniques de l'éprouvette obtenue selon le procédé de l'invention (sans ajout de charge) à une longueur d'onde de 385nm :

[0217] L'organopolysiloxane **A** utilisé dans les différentes compositions photoréticulables est un mélange du polymère **a<sub>2</sub>** et du polymère **a<sub>3</sub>**. Dans la suite de l'exemple 2, l'organopolysiloxane **A** est constitué de 87% de polymère **a<sub>2</sub>** et 13% de polymère **a<sub>3</sub>** par rapport à la masse totale de l'organopolysiloxane **A**.

[0218] Dans le cadre de cet exemple, on entend par énergie critique  $E_c$  ( $mJ/cm^2$ ), la quantité d'énergie nécessaire pour que la composition photoréticulable atteigne l'état solide à

une profondeur de 0 micron On entend par profondeur de pénétration de la lumière, notée  $D_p$ , la profondeur au-delà de laquelle la lumière ne pénètre plus dans la composition.

[0219] Ces grandeurs ont été mesurées en faisant varier le temps d'exposition de 10 à 40 secondes tout en ayant la même puissance de la source UV pour ce temps d'irradiation fixé. Une fois un film formé, il est mesuré à l'aide d'un micromètre ce qui nous permet de déterminer la profondeur de couche formée en fonction de la dose UV pour chaque composition.

[0220] Exemple 2a : Tableau récapitulatif des compositions photoréticulables utilisées :

[0221] [Tableaux4]

Composition photoréticulable	Pourcentage massique de photoamorceur par rapport à la masse totale de la composition (%)	Ratio molaire du système photoamorceur radicalaire /amine (B/C)
Composition comparative $C_1a_2 + a_3$	$S_{comp1}$ : 0,6%	-
Composition comparative $C_2a_2 + a_3$	$S_{comp2}$ : 0,5%	-
Composition comparative $C_3a_2 + a_3$	$S_{comp3}$ : 0,5% de neo-THX et 1% de polymethylhydrosiloxane	-
Composition $1a_2 + a_3$	$S1$ : 0,5% de neo-THX et 0,5% TMEDA	0,3
Composition $2a_2 + a_3$	$S2$ : 0,5% de neo-THX et 1% DEAPTMS	0,3
Composition $3a_2 + a_3$	$S3$ : 0,5% de neo-THX et 1% TIPA	0,3
Composition $4a_2 + a_3$	$S4$ : 0,5% de neo-THX et 1% THXA	0,3
Composition $5a_2 + a_3$	$S5$ : 0,5% de neo-THX et 1% DMDA	0,3

[0222] Exemple 2b : Mesures des propriétés physiques de compositions photoréticulables aux longueurs d'ondes de 385nm (11.5mW/cm<sup>2</sup>) et de 405nm (2.8 mW/cm<sup>2</sup>) :

[0223] [Tableaux5]

	LED 385nm (11,5mW/cm <sup>2</sup> )			LED 405nm (2,8 mW/cm <sup>2</sup> )		
Compositions photoréticulables	Ec (mJ/cm <sup>2</sup> )	Dp (μm)	t <sub>100μm</sub> (s)	Ec (mJ/cm <sup>2</sup> )	Dp (μm)	t <sub>100μm</sub> (s)
Composition comparative <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	54,9	1098	5,1	98,0	1947	36,9
Composition comparative <b>C<sub>2</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	374	73	128	-	-	-
Composition <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	33,2	248	4,2	92,2	655	38,7
Composition <b>2a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	55,3	257	7,1	128,9	600	54,4
Composition <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	66,3	426	7,2	126,5	766	51,5
Composition <b>4a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	74,3	374	8,5	131,8	357	62,3
Composition <b>5a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	56,2	381	6,4	90,5	725	37,2

[0224] Pour une longueur d'onde de 385nm, le tableau ci-dessus montre une différence de profondeur efficace de pénétration des rayons (Dp) entre les compositions photoréticulables comparatives et celles de l'invention.

[0225] En effet, la composition comparative **C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>** présente une profondeur efficace de pénétration des rayons (Dp) supérieure à 1000 μm ce qui se traduit par une mauvaise résolution de l'article imprimé.

[0226] Au contraire une trop faible profondeur efficace de pénétration des rayons (Dp) comme illustré par la composition comparative **C<sub>2</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>** traduit une faible réactivité et l'objet imprimé n'aura pas les propriétés physiques et/ou mécaniques satisfaisantes.

[0227] Concernant les compositions décrites selon le procédé de la présente invention, les valeurs de profondeurs efficaces de pénétration des rayons (Dp) sont satisfaisantes.

[0228] La faible réactivité de la composition comparative **C<sub>2</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>** est également soulignée par la valeur élevée du temps nécessaire (t<sub>100μm</sub>) pour obtenir une couche réticulée d'une profondeur de 100μm.

- [0229] On notera également qu'à une longueur d'onde de 405nm la composition photoréticulable comparative  $C_2a_2+a_3$  présente une faible réactivité ce qui ne permet pas une réticulation dans de bonnes conditions.
- [0230] La composition comparative  $C_3a_2+a_3$  a été testée dans les mêmes conditions que la composition comparative  $C_2a_2+a_3$  et a conduit à des résultats similaires. En effet, cette composition était également peu voire non réactive à faible énergie.
- [0231] Exemple 2c : Mesures des propriétés mécaniques de compositions photoréticulables aux longueurs d'ondes de 385nm (11.5mW/cm<sup>2</sup>) :
- [0232] Les propriétés mécaniques des éprouvettes réalisées selon le procédé de l'invention à partir des compositions photoréticulables de l'exemple 2a ont pu être testées.
- [0233] Ces propriétés ont été testées après photoréticulation à une valeur d'énergie de 11,5mW/cm<sup>2</sup>.
- [0234] L'imprimante 3D utilisée est l'ASIGA UV-Max à une longueur d'onde de 385nm ; la première couche est irradiée pendant 40s et chacune des autres couches suivantes est irradiée pendant 20s pour obtenir une éprouvette test et pouvoir réaliser l'évaluation des propriétés mécaniques.
- [0235] Le tableau 6 ci-dessous mentionne les propriétés mécaniques comme l'allongement à la rupture, la résistance à la rupture et le module d'élasticité à 100%.
- [0236] Les valeurs des propriétés mécaniques indiquées sont une moyenne de résultats obtenus pour les mesures effectuées sur 4 éprouvettes distinctes imprimées simultanément.
- [0237] Les éprouvettes imprimées selon la présente invention présentent une épaisseur de 2mm.

[0238] [Tableaux6]

UV-LED (Asiga Max imprimante 3D) à 385nm		
		385nm (11,5mW/cm <sup>2</sup> )
Allongement à la rupture (%)	Composition <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Comparative	156
	Composition <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Invention	196
	Composition <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Invention	163
Résistance à la rupture MPa	Composition <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Comparative	0,33
	Composition <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Invention	0,22
	Composition <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Invention	0,4
Module d'élasticité à 100% (%)	Composition <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Comparative	0,2
	Composition <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Invention	0,11
	Composition <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> Invention	0,3

[0239] Le tableau 6 ci-dessus montre que les compositions photoréticulables **1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>** et **3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>**, selon l'invention conduisent à l'obtention d'éprouvettes ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes tout comme l'éprouvette issue de la composition comparative **C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>**.

[0240] **Exemple 3 : Etude des propriétés physiques et mécaniques d'une formulation d'éprouvette imprimée en 3D avec charge :**

[0241] Dans le cadre de cet exemple, l'organopolysiloxane utilisé dans les différentes compositions photoréticulables est un mélange du polymère **a<sub>2</sub>** et du polymère **a<sub>3</sub>**.

[0242] Cet exemple vise à mesurer les propriétés mécaniques d'une éprouvette selon le procédé de l'invention contenant 22 à 30% de charge **D1**.

[0243] Les formulations préparées dans les conditions du tableau A0 ci-dessous ont été introduites dans l'imprimante 3D Asiga équipée d'une UV-LED de longueur d'onde de 385nm.



[0244] Les éprouvettes imprimées en 3D dans cet exemple selon les formules exposées ci-dessous ont été réalisées à une énergie de 11,5 mW/cm<sup>2</sup>.

[0245] L'éprouvette 3D a été imprimée avec 27 couches de 75µm d'épaisseurs chacune.

[0246] [Tableaux7]

Constituants des formulations	Masses et pourcentages massiques des constituants des formulations de la présente invention			
	Formulation comparative <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> avec 22% de <b>D1</b>	Formulation <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> avec 22% de <b>D1</b>	Formulation <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> avec 22% de <b>D1</b>	Formulation <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b> avec 30% de <b>D1</b>
	% massique	% massique	% massique	% massique
<b>S<sub>comp1</sub></b>	0.6	-	-	-
<b>S1</b>	-	1	-	-
<b>S3</b>	-	-	1,5	1,5
Polymère a <sub>2</sub>	67,4	67	66,5	58,5
Polymère a <sub>3</sub>	10	10	10	10
<b>Charge D1</b>	22	22	22	30
Total	100	100	100	100

[0247] Après un mélange manuel de ces formulations pendant 5 minutes ou à l'aide d'un mélangeur, les viscosités de ces formulations ont été mesurées après un temps de repos d'au moins une heure par un viscosimètre Brookfield Cap 2000+ à géométrie cône-plan (cône 6) comme mentionné dans le tableau 8 ci-dessous.

[0248] [Tableaux8]

		Vitesse de cisaillement s <sup>-1</sup>				
		17	33	66	100	133
Viscosité des compositions comprenant 22% de silice (mPa.s)	Formulation comparative <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	19 932	13 233	10 461	9 020	8 250
	Formulation <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	13 860	9 999	7 937	6 952	6 476
	Formulation <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	5 214	4 224	3 828	3 520	3 440
Viscosité de la formulation comprenant 30% de silice (mPa.s)	Formulation <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	18 348	n.d	n.d	n.d	n.d

[0249] n.d = non déterminé

[0250] Tableau des propriétés mécaniques associées à ces formulations :

[0251] Le tableau ci-dessous mentionne les propriétés mécaniques et physiques comme l'allongement à la rupture, la résistance à la rupture, le module d'élasticité à 100%, à partir d'une éprouvette comprenant 22 à 30% de charge **D1** à une énergie de 11,5mW/cm<sup>2</sup>.

[0252] Chaque mesure répertoriée dans le tableau ci-dessous est réalisée à cinq reprises pour s'assurer de la répétabilité des résultats obtenus.

[0253] [Tableaux9]

	UV-LED (Asiga Max imprimante 3D) à 385nm ( $t_{exp} = 40-20s$ , $I = 11,5mW/cm^2$ )			
	Formulations avec 22% de silice pyrogénée traitée à 200m <sup>2</sup> /g			Formulations avec 30% de silice pyrogénée traitée à 200m <sup>2</sup> /g
	Formulation comparative <b>C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	Formulation <b>1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	Formulation <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>	Formulation <b>3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub></b>
Allongement à la rupture (%)	N. A	105	146	176
Résistance à la rupture MPa	N. A	1,7	1,3	2,6
Module d'élasticité à 100% (%)	N. A	1,6	0,8	1,2

[0254] L'acronyme « N. A » mentionné dans le tableau ci-dessus signifie que cela est non applicable pour l'éprouvette comparative **C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>**. En effet, la viscosité élevée de la formulation comparative **C<sub>1</sub>a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>** ne permet pas de réaliser la fabrication additive d'éprouvette.

[0255] Au contraire, les formulations définies selon le procédé de l'invention permettent l'obtention d'éprouvettes imprimées en 3D avec des propriétés mécaniques satisfaisantes comme l'atteste les données du tableau 9 ci-dessus.

[0256] Par ailleurs, on observe que la présence de charge permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques et physiques des éprouvettes obtenues selon le procédé de l'invention (Formulations **1a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>** et **3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>**).

[0257] En particulier, on observe qu'à 30% de charge **D1** l'éprouvette (Formulation **3a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>**) obtenue selon le procédé de l'invention possède des propriétés de résistance à la

rupture doublée par rapport à celle ayant 22% de charge **D1**. Cette propriété mécanique est satisfaisante pour permettre d'envisager de nouveaux domaines d'application et ainsi d'imprimer des articles fonctionnels selon le procédé de l'invention.

## Revendications

[Revendication 1]

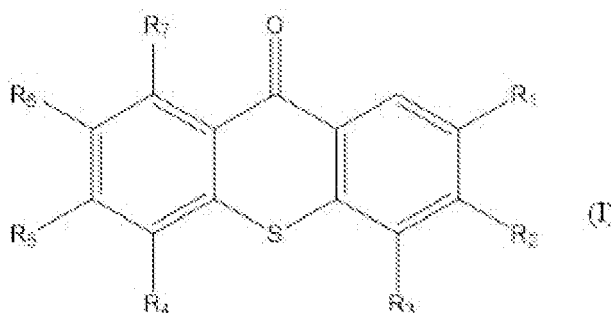
Méthode de fabrication additive pour produire un article en élastomère silicone, ladite méthode comprenant les étapes suivantes :

i) mettre en œuvre une composition silicone photoréticulable **X** et une source d'irradiation, ladite composition silicone photoréticulable **X** comprenant :

a) au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (méth)acrylate

b) au moins un photoamorceur radicalaire **B** de formule (I) suivante :

[Chem 37]



dans laquelle,

$R_1$  et  $R_3$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un hydroxyle et un groupement de formule  $-OZ$  avec le symbole  $O$  étant un atome d'oxygène et le symbole  $Z$  étant choisi parmi le groupe constitué par :

-un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$  ou alcényle en  $C_2-C_{20}$ ,

-un groupe  $-(C=O)-R_8$ , avec le radical  $R_8$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles et  $C_6-C_{12}$  aryles, et

-un groupe  $-Si(R_9)_3$ , où le groupement  $R_9$  identiques ou différents sont choisis parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles,  $C_6-C_{12}$  aryles,  $C_1-C_{20}$  alkoxyyles et l'atome d'hydrogène ;

$R_2$  est choisi parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en  $C_1-C_6$ , un groupe  $-(C=O)-R_{10}$  avec le radical  $R_{10}$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles,  $C_6-C_{12}$  aryles,  $O-R_{11}$  et  $-(N-(R_{11}))_2$  avec le radical  $R_{11}$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{12}$  alkyles ;

$R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène et un groupement alkyl en  $C_1-C_6$  ; et avec l'une des conditions suivantes :

- au moins un des substituants  $R_1$  ou  $R_3$  est un groupement de formule -OZ, ou soit

- le substituant  $R_2$  est un groupement de formule  $-(C=O)-R_{10}$ .

c) au moins une amine tertiaire **C** ;

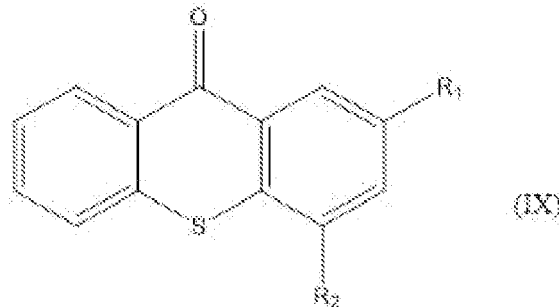
ii) Irradier sélectivement au moins une partie de la composition silicone photoréticulable **X** au moyen de la source d'irradiation pour former une partie de l'article en élastomère silicone ; et

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

[Revendication 2]

Méthode selon la revendication 1, dans laquelle le photoamorceur radicalaire **B** est un composé de formule (IX)

[Chem 38]



dans laquelle,

$R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents, sont choisis parmi le groupe constitué par : un atome d'hydrogène, un hydroxyle et un groupement de formule -OZ avec le symbole O étant un atome d'oxygène et le symbole Z étant choisi parmi le groupe constitué par :

un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$  ou alcényle en  $C_2-C_{20}$ ,

un groupe  $-(C=O)-R_3$ , avec le radical  $R_3$  étant choisi parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles et  $C_6-C_{12}$  aryles, ou un groupe  $-Si(R_4)_3$ , où les groupes  $R_4$  identiques ou différents sont choisis parmi les groupes  $C_1-C_{20}$  alkyles,  $C_2-C_{20}$  alcényles,  $C_3-C_{20}$  cycloalkyles,  $C_6-C_{12}$  aryles,  $C_1-C_{20}$  alkoxyyles et l'atome d'hydrogène, et avec la condition qu'au moins un des substituants  $R_1$  ou  $R_2$  est un groupement de formule -OZ.

[Revendication 3]

Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique.

[Revendication 4]

Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'amine tertiaire **C** est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XIV) :

[Chem 39]



dans laquelle,

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_2-C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5-C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_4)_2$  où  $R_4$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones, et avec la condition qu'au moins :

- un groupement  $R_1$ ,  $R_2$  ou  $R_3$  représente un groupe alkyle en  $C_5-C_{12}$

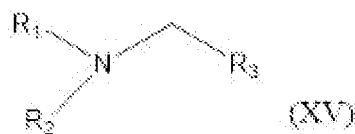
- un groupement  $R_1$ ,  $R_2$  ou  $R_3$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$  substitué par un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_4)_2$  où  $R_4$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$ , ou

- un groupement  $R_1$ ,  $R_2$  ou  $R_3$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$  substitué par un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[Revendication 5]

Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XV) :

[Chem 40]



dans laquelle,

$R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_2-C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5-C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_4)_2$  où  $R_4$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[Revendication 6]

Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique formule suivante (XVIa) :

[Chem 41]



dans laquelle,

$R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

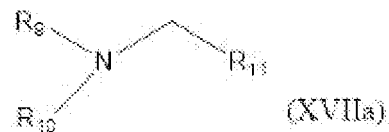
un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_2-C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5-C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_8)_2$  où  $R_8$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones, et avec la condition qu'au moins :
- un groupement  $R_5$ ,  $R_6$  ou  $R_7$  représente un groupe alkyle en  $C_5-C_{12}$ .

[Revendication 7]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique formule suivante (XVIIa) :

[Chem 42]



dans laquelle,

$R_9$ ,  $R_{10}$  et  $R_{11}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :

un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_2$ - $C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5$ - $C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2$ - $C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{12})_2$  où  $R_{12}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence en  $C_3$ - $C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones, et avec la condition qu'au moins :

- un groupement  $R_9$ ,  $R_{10}$  ou  $R_{11}$  représente un groupe alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  substitué par un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones.

[Revendication 8]

Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle l'amine tertiaire C est une amine tertiaire acyclique de formule suivante (XVIIIa) :

[Chem 43]



dans laquelle,

$R_{13}$ ,  $R_{14}$  et  $R_{15}$  identiques ou différents, sont choisis parmi :



un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_2-C_{12}$ , préférentiellement en  $C_5-C_{12}$ , ou alcényle en  $C_2-C_{20}$  substitué ou non par au moins un groupe choisi parmi:

- un groupement aryle de 6 à 18 atomes de carbones,
- un hétéroatome O, N ou S,
- un halogène,
- un groupement hydroxyle,
- un groupe (O-Alk) avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{16})_2$  où  $R_{16}$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$ ,
- un groupement  $SiMe_3$ ,
- un groupement  $Si(O-Alk)_3$  avec Alk représente un groupe alkyle comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 1 à 12 atomes de carbone, préférentiellement de 1 à 6 atomes de carbones, et avec la condition qu'au moins :
  - un groupement  $R_{13}$ ,  $R_{14}$  ou  $R_{15}$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$  substitué par un groupement amino-alkyle de la forme  $N(R_{16})_2$  où  $R_{16}$  représente un groupe alkyle en  $C_1-C_{20}$ , de préférence en  $C_3-C_{20}$ .

[Revendication 9] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'amine tertiaire **C** a un potentiel d'oxydo-réduction de 0,4 à 1,1 V/ECS, préférentiellement de 0,7 à 1,1 V/ECS, encore plus préférentiellement de 0,8 à 1 V/ECS.

[Revendication 10] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le pourcentage massique de l'amine tertiaire **C** est de 0,1 à 20% par rapport à la masse totale de la composition photoréticulable **X**, de préférence de 0,1 à 5%, préférentiellement de 0,2 à 2%, plus préférentiellement de 0,4 à 1,5% par rapport à la masse totale de la composition photoréticulable **X**.

[Revendication 11] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport de quantité molaire d'amine tertiaire **C** par rapport à la quantité molaire de photoamorceur radicalaire **B** dans la composition photoréticulable **X** est de 1,5 à 13,5, de préférence de 2 à 6,5, préférentiellement de 3 à 5.

[Revendication 12] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition photoréticulable **X** comprend en outre une charge **D**.

[Revendication 13] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, ca-

- ractérisée en ce que la composition photoréticulable **X** comprend en outre un photoabsorbeur **E**, ou un photostabilisant **F**, et leurs mélanges.
- [Revendication 14] Méthode selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la fabrication additive est une technologie choisie parmi le groupe consistant à l'impression par stéréolithographie laser (SLA), par traitement numérique de la lumière (DLP), par écran à cristaux liquides (LCD), par production par interface de liquide continu (CLIP), par projection d'encre (ink-jet) ou par extrusion.
- [Revendication 15] Article en élastomère silicone obtenu selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- [Revendication 16] Composition silicone photoréticulable **X2** comprenant :
- de 10 à 99% massique d'au moins un organopolysiloxane **A** comportant au moins un groupe (meth)acrylate ;
  - de 0,1 à 5% d'au moins un photoamorceur radicalaire **B** tel que défini selon la revendication 1 ou 2;
  - de 0,1 à 10% d'au moins une amine tertiaire **C** telle que définie selon la revendication 3 à 8.
- [Revendication 17] Elastomère silicone obtenu par réticulation d'une composition photoréticulable **X2** selon la revendication 16.
- [Revendication 18] Utilisation d'une composition silicone photoréticulable **X2** selon la revendication 16 pour la fabrication d'un article en élastomère silicone.
- [Revendication 19] Utilisation d'une composition silicone photoréticulable **X2** selon la revendication 16 pour la préparation de films silicones à propriétés antiadhérentes.
- [Revendication 20] Procédé de préparation d'un revêtement sur un support, comprenant les étapes suivantes :
- application d'une composition silicone photoréticulable **X2** sur un support, 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 200 nm et 450 nm, notamment à un rayonnement UV.

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

**FA 916725**  
**FR 2300551**

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y, D	WO 2018/234643 A1 (ELKEM SILICONES FRANCE SAS [FR]; UNIV HAUTE ALSACE [FR]) 27 décembre 2018 (2018-12-27) * abrégé; revendications 1-16; exemples 5-6; tableau 3 * * pages 27-34 * -----	1-20	B29C 64/129 B33Y 10/00 B33Y 80/00 C08G 77/32 C08J 3/28 C08K 5/17 C08K 5/45 C08L 83/04 C09D 183/04
Y	WO 2018/058135 A1 (UNIV WASHINGTON [US]) 29 mars 2018 (2018-03-29) * abrégé; exemple 1 * * page 10 * -----	1-20	
Y	WO 2017/079502 A1 (CARBON INC [US]) 11 mai 2017 (2017-05-11) * abrégé; exemple 1 * * page 5 * -----	1-20	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</b>
			C09D C08G B33Y C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
31 août 2023		Dalet, Pierre	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2300551 FA 916725**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **31-08-2023**  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
<b>WO 2018234643 A1</b>	<b>27-12-2018</b>	<b>BR 112019027471 A2</b>	<b>07-07-2020</b>
		<b>CA 3067711 A1</b>	<b>27-12-2018</b>
		<b>CN 111295379 A</b>	<b>16-06-2020</b>
		<b>EP 3642192 A1</b>	<b>29-04-2020</b>
		<b>JP 6944549 B2</b>	<b>06-10-2021</b>
		<b>JP 2020524735 A</b>	<b>20-08-2020</b>
		<b>KR 20200035004 A</b>	<b>01-04-2020</b>
		<b>US 2021332191 A1</b>	<b>28-10-2021</b>
		<b>US 2023159706 A1</b>	<b>25-05-2023</b>
		<b>WO 2018234643 A1</b>	<b>27-12-2018</b>
<b>WO 2018058135 A1</b>	<b>29-03-2018</b>	<b>US 2020071525 A1</b>	<b>05-03-2020</b>
		<b>WO 2018058135 A1</b>	<b>29-03-2018</b>
<b>WO 2017079502 A1</b>	<b>11-05-2017</b>	<b>US 2018244854 A1</b>	<b>30-08-2018</b>
		<b>WO 2017079502 A1</b>	<b>11-05-2017</b>