

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

**2 459 265**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

②①

**N° 80 13414**

---

⑤④ Mélange stable de sel d'arylsulfonium-solvant.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 08 K 5/36, 5/49, 5/59.

②② Date de dépôt..... 17 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA*, 18 juin 1979, n° 49.296.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

---

⑦① Déposant : GENERAL ELECTRIC COMPANY, résidant aux *EUA*.

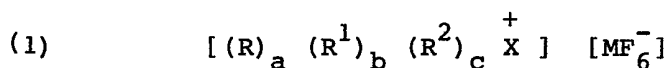
⑦② Invention de : James Vincent Crivello.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Alain Catherine, GETSCO,  
42, av. Montaigne, 75008 Paris.

On connaît d'une manière générale, des photoinitiateurs constitués de sels onium d'éléments du groupe VIb et comportant un anion  $\text{MF}_6^-$ , où M est choisi entre P, As, et Sb.

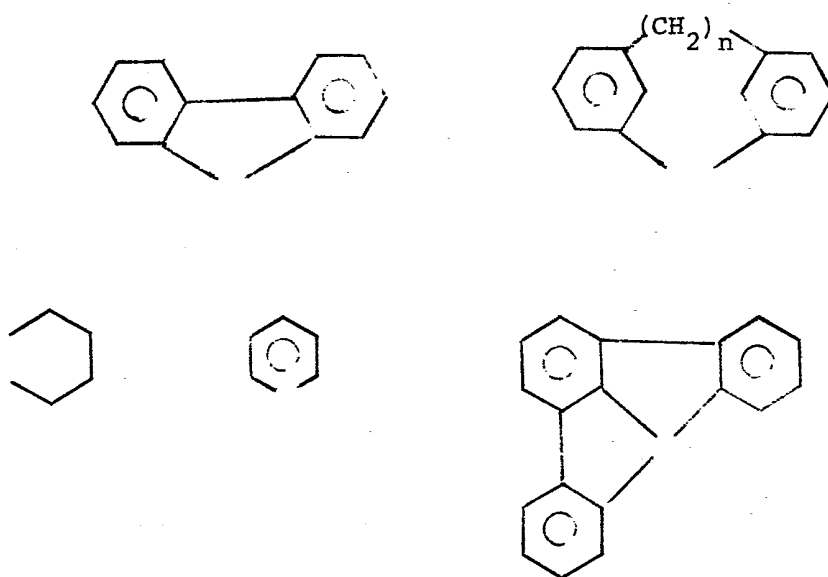
On peut utiliser ces compositions photoinitiatrices en combinaison avec divers matériaux organiques photopolymérisables, tels que des esters cycliques, des éthers cycliques des acétals polyvinyliques, des résines époxydes, etc., pour produire des compositions durcissables sous l'effet des rayons UV et des compositions durcissables sous l'effet de la chaleur. Les photoinitiateurs répondent à la formule :



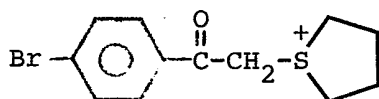
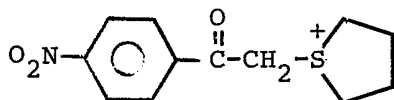
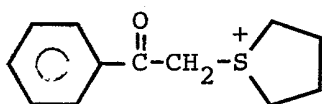
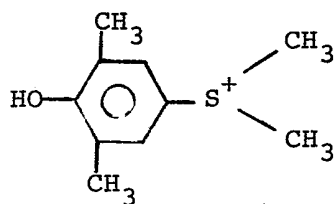
dans laquelle :

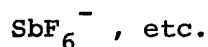
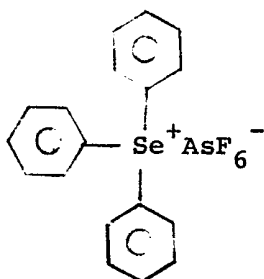
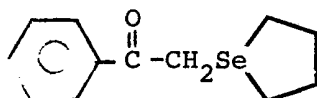
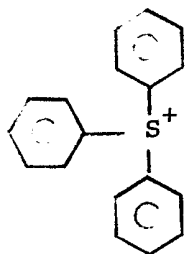
- R est un radical organique aromatique monovalent,
- $\text{R}^1$  est un radical organique aliphatique monovalent choisi entre les radicaux alkyles, cycloalkyles, et leurs dérivés,
- $\text{R}^2$  est un radical organique polyvalent formant une structure hétérocyclique ou à cycles condensés, choisi parmi les radicaux aliphatiques et aromatiques,
- X est un élément du groupe VIb choisi entre le soufre et le sélénium ;
- M est choisi entre P, As et Sb,
- a est un nombre entier compris entre 0 et 3, bornes incluses,
- b est un nombre entier compris entre 0 et 2, bornes incluses,
- c est un nombre entier égal à 0 ou 1, et
- la somme de a + b + c est au plus égal à 3.

Les radicaux que représente R peuvent être identiques ou différents et être des radicaux hétérocycliques ou carbocycliques aromatiques ayant entre 4 et 20 atomes de carbone pouvant être substitués par un à quatre groupes monovalents choisis entre les groupes alcoxy ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les groupes alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, les groupes nitro, chloro, etc. R est plus particulièrement un groupe phényle, chloro-phényle, nitrophényle, méthoxy-phényle, pyridyle, etc,  $\text{R}^1$  peut être un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbones, tel qu'un radical méthyle, éthyle, etc., un groupe alkyle substitué tel qu'un radical  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{CH}_2\text{COCH}_3$ , etc.  $\text{R}^2$  peut représenter des structures telles que :



Les sels onium du groupe VIb compris dans la formule (1) sont par exemple, les suivants :





On emploie un sel aryl-iodonium, tel que l'hexafluoroarsé-  
 5 niate de diphényliodonium avec un composé du groupe VIB, tel  
 que le sulfure de diphényle, en présence d'un catalyseur formé  
 d'un sel de cuivre, par exemple le benzoate de cuivre, à des  
 températures comprises entre 50°C et 250°C, pendant de une à  
 cinq heures. On peut utiliser d'autres procédés tels que ceux  
 10 décrits par J.W. Knapczyk et W.E. McEwen, J. Am. Chem. Soc.  
91 (1969), A.L. Maycock et G.A. Berchtold, J. Org. Chem. 35,  
 N° 8, 2532 (1970), H.M. Pitt, brevet des E.U.A. n° 2.807 648,  
 E. Goethals et P. de Radzetsky, Bul. Soc. Chim. Belg., 73  
 546/(1964), H.M. Leicester et F.W. Bergstrom, J. Am. Chem. Soc.  
 15 51, 3587 (1929) etc.

On peut utiliser les sels onium du groupe VIB de formule  
 (1) comme photoinitiateurs pour effectuer le durcissement d'une  
 grande variété de matériaux organiques polymérisables de façon  
 cationique comme les résines époxy, des éthers cycliques, le  
 20 poly(acétal de vinyle), les résines phénol-formaldéhydes, etc..

Dans les exemples ci-après, les quantités indiquées en parties visent des parties en poids.

Exemple 1

On a préparé du chlorure de triphénylsélénium selon le  
 5 procédé décrit par H.M. Leicester et F.W. Bergstrom, J. AM.  
 Chem. Soc. 51 3587 (1929) à partir de sélénure de diphenyle.  
 Les fluoroborate, hexafluoroarséniate et hexafluoroantimonate  
 correspondants ont été obtenus en ajoutant, selon le cas, de  
 10 l'hexafluoroarséniate de sodium, du tétrafluoroborate de  
 sodium ou de l'hexafluoroantimonate de potassium à une solu-  
 tion aqueuse de chlorure de triphénylsélénonium. On a séché  
 sous vide les produits solides cristallins blancs résultants.

On a durci des solutions de 3% des sels ci-dessus dans  
 le dioxyde de vinyl-4 cyclohexène, sous forme de pellicules  
 15 de 0,05 mm, en les plaçant à une distance de 152,4 mm d'une  
 lampe GE H3T7. On a observé les temps de durcissement ci-après:

<u>Sel</u>	<u>Temps de durcissement</u>
$(C_6H_5)_3Se^+BF_4^-$	10 secondes
$(C_6H_5)_3Se^+AsF_6^-$	5 "
20 $(C_6H_5)_3Se^+SbF_6^-$	3 "

Les résultats ci-dessus montrent que le sel hexafluoro  
 est plus efficace comme photosensibilisant que le sel tétra-  
 fluoroborate, ce qui ressort de leur temps de durcissement  
 respectif.

25 EXEMPLE 2.

On a préparé plusieurs sels d'hexafluoroarséniate de  
 sulfonium, hexafluoroantimoniate de sulfonium et hexafluoroar-  
 séniate de sélénium en ajoutant l'anion correspondant sous la  
 forme acide ou salifiée, tel que de l'hexafluoroarséniate de  
 30 sodium, à la structure cationique correspondante, telle qu'une  
 solution aqueuse de chlorure de tri(diméthyl-3,5 hydroxy-4)  
 phényl sulfonium. A cette fin, on a eu recours au procédé  
 décrit par H.M. Leicester et F.W. Bergstrom J.Am. Chem. Soc.  
51 3587 (1929). Les résultats obtenus sont rapportés dans  
 35 le Tableau I.

TABLEAU I - SELS DE SULFONIUM

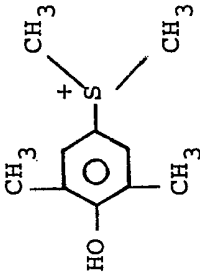
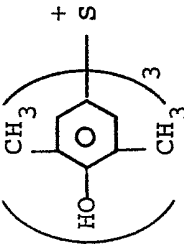
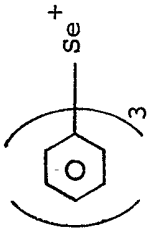
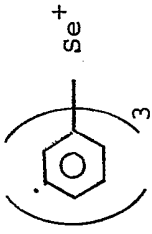
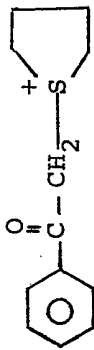
Structure cationique	Anion	PF(°C)	$\lambda_{\text{Max}}$ (εMax)	Analyse élémentaire		
				C	H	S
	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	154-156	300(3000) 284(4100) 279(4600) 252(9300)	calculé : 33,20	4,15	8,75
				trouvé : 32,99	3,90	8,92
	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	245-251	263(23 300) 280(20 708)	calculé : 49,3	4,62	5,48
				trouvé : 49,39	4,59	5,55
	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	184-187	258(10 900) 266( 2 841) 275( 2 145)	calculé : 43,3	3,01	15,8
				trouvé : 43,4	2,99	16,0

TABLEAU I - SELS DE SULFONIUM (Suite)

<u>Structure cationique</u>	<u>Anion</u>	<u>PF (°C)</u>	<u>λMax (εMax)</u>	<u>Analyse élémentaire</u>	
	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	140-143	258(10 900) 266( 2 841) 275( 2 145)	C	H Calculé : 39,6 2,75 trouvé : 39,9 2,98
	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	117-120	300( 4 700) 248( 10 200)		
"	AsF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	161-163	300( 4 700) 248( 10 200)		
"	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	160-163	300( 4 700) 248( 10 200)		

On a constaté que les compositions de dioxyde de vinyl-4 cyclohexène contenant les sels onium essayés offrent une plus grande vitesse de durcissement par rapport à celle observée avec les sels onium de tétrafluoroborate antérieurement connus.

### EXEMPLE 3

On a chauffé un mélange de 11,75 parties d'hexafluoroarséniate de diphényliodonium, 4,065 parties de sulfure de diphényle et 0,2 partie de benzoate de cuivre, tout en agitant, à une température de 120-125°C pendant 3 heures. On verse ensuite le mélange, tandis qu'il est chaud, dans un récipient où il cristallise. On extrait trois fois le produit avec de l'éther diéthylique et le sèche à l'air. On obtient un rendement de 97% d'hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium. Ce dernier a un point de fusion de 195-197°C une fois recristallisé dans de l'éthanol à 95%.

On a soumis un mélange formé d'une solution renfermant 0,02 mole d'hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium dans l'oxyde de styrène à un rayonnement produit par une lampe Hanovia de 450 W. Le mélange était renfermé dans un flacon de verre, sous atmosphère d'azote, à une température de 25°C. On a constaté que l'oxyde de styrène polymérisait en 5 mn. On a répété le même mode opératoire, hormis que l'on a utilisé du tétrahydrofuranne.

### Exemple 4.

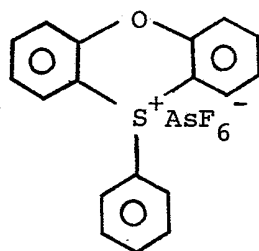
On a répété le mode opératoire de l'exemple 3, si ce n'est que l'on a employé 12,75 parties d'hexafluoroarséniate de diphényliodonium 2,55 parties de sulfure de pentaméthylène et 0,2 partie de benzoate de cuivre. On a obtenu un rendement de 60% en produit, c'est-à-dire en hexafluoroarséniate de phénylpentaméthylène sulfonium, une fois le produit recristallisé dans le méthanol.

### EXEMPLE 5

On a chauffé, sous atmosphère d'azote et tout en agitant, pendant 3 heures à 120-125°C, un mélange de 12,75 parties d'hexafluoroarséniate de diisopropyl-4,4'phényliodonium, 5 parties de phénoxanthène et 0,2 partie de benzoate de cuivre. Après refroidissement, on a extrait le produit à l'éther diéthylique. On a dissous l'huile restante dans du chlorure



de méthylène et l'a fait passer au travers d'une colonne d'alumine de 152,4 mm. Après trituration avec de l'éther et refroidissement dans un bain de glace, on a obtenu un produit blanc qui est de l'hexafluoroarséniat d'isopropyl-4 phénylphénoxanthylum. Ce dernier fond entre 126-127°C et répond à la formule :



Analyse :	C	H	S
calculé :	49,61	3,74	6,30
trouvé :	49,57	3,82	6,25

On a soumis une solution à 3% du sel onium ci-dessus dans du carboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyl époxy-3', 4' cyclohexane au rayonnement d'une lampe GE H3T7 placée à une distance de 254 mm. On a obtenu une pellicule dure non collante en 30 secondes.


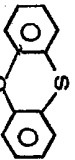
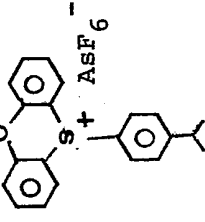
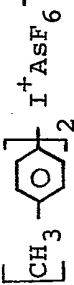
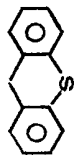
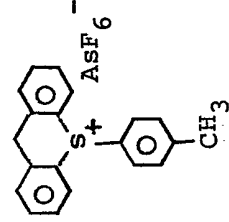
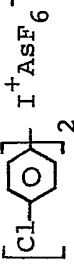
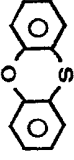
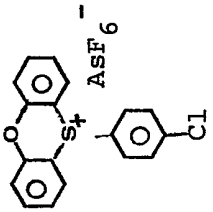
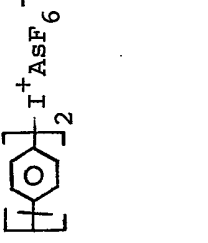
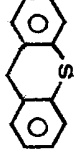
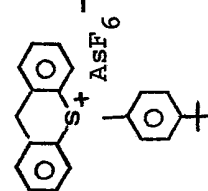
#### Exemple 6

En suivant le mode opératoire décrit aux exemples 3 et 5, on a préparé les sels onium supplémentaires du groupe VIb répertoriés dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II

Sel I <sup>+</sup>	Comp. du Groupe VIB	Sel VIB	Rdt (%)	PF (°C)	Analyse %C %H %S
			97	195-197	calc. 47,7 3,3 7,06 t. 47,78 3,41 7,06
			92	133-136	calc. 56,90 4,06 6,90 t. 57,05 5,03 7,09
			88	151-152	calc. 51,01 4,25 6,48 t. 51,05 4,34 6,44
			87	120-125	calc. 54,0 4,0 7,6 t. 54,2 4,1 7,7
			100	120-125	calc. 50,0 3,9 6,7 t. 49,8 3,9 6,7
			89	143-145	calc. 51,0 4,0 6,8 t. 51,2 4,1 6,8
			79	165-168	calc. 46,3 2,8 6,9 t. 46,2 2,8 7,0

TABLEAU II (suite)

Sel I <sup>+</sup>	Comp. du Groupe Vib	Sel Vib	Rdt (%)	PF (°C)	Analyse		
					%C	%H	%S
			41	126-127	Calc. 49,1	3,74	6,30
					T. 49,51	3,82	6,25
			95	165-167	Calc. 50,2	3,6	6,7
					T. 50,25	3,6	6,67
			99	183-187	Calc. 43,2	2,4	6,4
					T. 43,1	2,5	6,3
			67	182-185	Calc. 53,1	4,4	6,2
					T. 53,0	4,6	6,1

Exemple 7

En plus des sels d'onium du groupe VIb de l'exemple 6, on a préparé d'autres sels du groupe VIb en suivant le mode opératoire décrit dans les exemples 3 et 5. Ces autres sels  
5 sont répertoriés dans le Tableau III ci-après.

Exemple 8

On a, par ailleurs, préparé divers sels d'onium de dérivés triaryle d'éléments du groupe VIb en utilisant un hexafluoroarséniate de diaryliodonium, un sel hexafluoro-  
10 antimonique ou hexafluorophosphorique et un co-réactif thiophénol, en combinaison avec du benzoate de cuivre et de la triéthylamine comme co-catalyseur. L'hexafluoroarséniate de diphényliodonium a été préparé par le procédé décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3 981 897. On peut utili-  
15 ser d'autres procédés, par exemple celui décrit par M.C. Casserio et al. dans J. Am. Chem. Soc., 81 366 (1959). Le mode opératoire utilisé pour la préparation des sels d'onium de l'éléments du groupe VIb à substitution triaryle peut être le suivant :

20 On chauffe un mélange formé de 2,75 parties de thiophénol, 11,75 parties d'hexafluoroarséniate de diphényliodonium, 0,2 partie de benzoate de cuivre et 4 parties de tri-n-butylamine, tout en agitant à 120-125°C, sous azote, pendant 3 heures. Après refroidissement le produit est lavé avec du diéthyldéther  
25 et ensuite séché. On obtient ainsi, avec un rendement de 86%, de l'hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium. On a préparé les sels d'onium de dérivés d'éléments du groupe VIb à substitution triaryle répertoriés dans le tableau IV en opérant sensiblement de la même façon.

TABLEAU III

Sel I <sup>+</sup>	Comp. du gr. VIB	Sel IVb	Rdt %	PF (°C)	Analyse		
					% C	% H	% S
			60	150-151	35,87 35,69	4,08 3,98	8,70 8,63
			67	151-153	32,43 32,33	3,51 3,53	8,65 8,37
			56	120-125	40,9 40,9	5,1 5,1	7,8 7,8
			95	110-115	33,9 33,8	3,7 3,9	9,0 9,2
			97	100-102	40,0 38,53	3,33 3,39	8,21 8,53

TABLEAU IV

Sel I <sup>+</sup>	Comp. du groupe Vib	Sel Vib	Rdt (%)	PF (°C)
$\left[ \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{I}^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SH}$	$\left[ \text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{AsF}_6^-$	98	164-167
$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{I}^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SH}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{S}^+ \text{AsF}_6^- \text{Cl}$	12,1	123-127
$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{I}^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{F} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SH}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{S}^+ \text{AsF}_6^- \text{F}$	17	140-143
$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right]_2 \text{I}^+ \text{AsF}_6^-$	$\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SH}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \right]_3 \text{S}^+ \text{AsF}_6^-$	89	194-197

Selon un autre aspect de l'invention décrite dans le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 3 058 401, on peut utiliser des photoinitiateurs de formule (1) avec un solvant organique pour former une solution ou une dispersion du photoinitiateur. Le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4 154 872 décrit des solutions catalytiques de sels de sulfonium, où le mélange de solvants contient un polyol ayant au moins deux groupes hydroxyles et une lactone. Le brevet belge n° 845 746 décrit que la présence des polyols dans un mélange de résine époxy et de sels de sulfonium peut conduire à un film de résine époxy réticulée, souple.

Les brevets des Etats Unis d'Amérique n° 3 794 374 et 4 080 274 indiquent que l'on peut utiliser de façon satisfaisantes des initiateurs cationiques, par exemple des sels de diazonium aromatiques, dans un solvant organique, pour faciliter l'incorporation du sel cationique dans des résines époxy. Cependant, comme le montre le brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4 058 451, on doit utiliser un stabilisant pour réduire la décomposition de ces sels de diazonium aromatiques même dans l'obscurité. L'utilité de tels mélanges de solvant et de sel de diazonium aromatique pour faciliter l'incorporation du catalyseur cationique dans la résine époxy s'en trouve par conséquent extrêmement restreinte.

La présente invention est basée sur la découverte que l'on peut incorporer des photoinitiateurs de formule (1) dans du carbonate de propylène ou du carbonate d'éthylène pour produire des mélanges de sel d'aryl sulfonium stable, non volatil, comprenant de 1% à 75% en poids du sel d'aryl sulfonium de formule (1) par rapport au poids total du mélange photoinitiateur-carbonate de propylène. Un aspect surprenant de la présente invention est que dans des conditions de photopolymérisation en présence de résine époxy, le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène normalement non réactifs copolymérisent avec la résine époxy. En outre, le film de résine époxy réticulée résultant reste pratiquement non plastifié ce qui est souhaitable dans certains cas.

Dans les exemples suivants, toutes les parties sont exprimées en poids.

Exemple 9

On a ajouté 59,7 parties de solution aqueuse à 50% de chlorure de triphénylsulfonium et 26 parties d'hexafluoroantimoniate de sodium à 80 parties de carbonate de propylène. On a ensuite éliminé par filtration le chlorure de sodium résultant du mélange, après l'avoir soigneusement agité. La solution résultante d'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium-carbonate de propylène contenait 50% en poids de sel de triphénylsulfonium. On a placé une partie de la solution de sel de triphénylsulfonium ci-dessus dans un flacon bouché et on l'a conservé dans des conditions atmosphériques pendant 12 mois. On a trouvé que la solution demeurerait inchangée après cette période de conservation prolongée.

En suivant le même procédé, on a préparé plusieurs solutions de sel de triphénylsulfonium-carbonate de propylène supplémentaires ayant des concentrations de 1% et 50% en solides. On a irradié pendant 5 minutes les diverses solutions de sel avec de la lumière ultra-violette en utilisant une lampe GE H3T7 placée à 15,24 cm. On a trouvé que le carbonate de propylène restait pratiquement inchangé à la suite de l'irradiation, montrant ainsi que le carbonate de propylène est pratiquement non-réactif lorsqu'on l'irradie en présence d'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium.

On a préparé un mélange d'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium-carbonate de propylène contenant 50% en poids de sel dans le mélange. On prépare une composition durcissable en mélangeant 4 parties du mélange sel-solvant à 50% sus-mentionné avec 96 parties de carboxylate d'époxy-3,4 cyclohexylméthyl-époxy-3',4' cyclohexane. La composition durcissable finale consiste en 2% en poids de catalyseur hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium, 2% en poids de carbonate de propylène et 96% en poids de résine époxy.

On a irradié le mélange pendant 30 secondes à la lumière UV d'une lampe GE H3T7 placée à 15,24 cm. On a répété la même procédure excepté que l'on a préparé un mélange durcissable contenant 2% de sel de sulfonium et 98% de résine époxy. On a alors irradié le mélange exempt de carbonate de propylène en



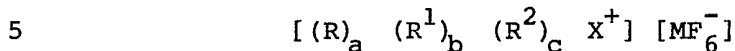
suivant la procédure décrite ci-dessus. On a également irradié un troisième mélange se composant de 93% en poids de résine époxy, 2% en poids de sel de sulfonium et 5% en poids d'éthylène glycol.

- 5        On a alors comparé les duretés des films de résines époxy durcies résultantes les unes aux autres pour déterminer le degré de plastification de chacun des films. Lorsque l'on comparait le film dérivant du mélange contenant du carbonate de propylène avec le film dérivant du mélange de résine époxy durcissable
- 10 exempt de carbonate de propylène, on a trouvé que le film contenant du propylène de carbonate a effectivement une valeur de dureté plus élevée que le mélange exempt de carbonate de propylène. Cependant, le film dérivé du mélange contenant 5%
- 15 en poids d'éthylène glycol a une valeur de dureté plus faible que l'un ou l'autre.

REVENDEICATIONS

1. Mélange stable de sel d'arylsulfonium- solvant caractérisé en ce qu'il comprend :

(A) de 1 à 75% en poids de sel d'arylsulfonium de formule:



dans laquelle :

- R est un radical organique aromatique monovalent,
- $R^1$  est un radical aliphatique organique monovalent choisi parmi les radicaux alkyles, cycloalkyles et leurs dérivés,
- 10 -  $R^2$  est un radical organique polyvalent formant une structure hétérocyclique ou à cycles condensés, choisi parmi les radicaux aliphatiques et les radicaux aromatiques,
- X est un élément du groupe VIb choisi entre le soufre et le sélénium.
- 15 - M est choisi entre P, As et Sb,
- a est un nombre entier compris entre 0 et 3, bornes incluses,
- b est un nombre entier compris entre 0 et 2, bornes incluses,
- c est un nombre entier égal à 0 ou 1, et
- la somme a + b + c est au plus égale à 3 et,
- 20 (B) de 99% à 25% en poids de carbonate d'éthylène ou de carbonate de propylène par rapport au poids total de (A) et de (B).

2. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel d'arylsulfonium est un sel de triphénylsulfonium.

- 25 3. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel de triphénylsulfonium est choisi parmi l'hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium, l'hexafluoroantimoniate de triphénylsulfonium et l'hexafluorophosphate de triphénylsulfonium.

- 30 4. Mélange selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient 50% en poids de sel d'arylsulfonium.