



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets⁴ : C08J 7/04, C08L 27/06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 87/ 05307 (43) Date de publication internationale: 11 septembre 1987 (11.09.87)																								
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR87/00050 (22) Date de dépôt international: 3 mars 1987 (03.03.87) (31) Numéro de la demande prioritaire: 86/03002 (32) Date de priorité: 4 mars 1986 (04.03.86) (33) Pays de priorité: FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -CNRS- [FR/FR]; 15, quai Anatole France, F-75700 Paris (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement) : DECKER, Christian [FR/FR]; 3, rue de l'Abattoir, F-68170 Rixheim (FR). (74) Mandataires: COMBE, André etc.; Cabinet Beau de Loménie, 55, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK, FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), LU (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), US. Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.																										
(54) Title: PHOTOCURABLE COATING COMPOSITION CONTAINING A UV ABSORBER FOR THE PROTECTION AGAINST AGING OF VINYL(POLY)CHLORIDE, AND VINYL (POLY)CHLORIDE THUS PROTECTED (54) Titre: COMPOSITION DE REVETEMENT PHOTODURCISSABLE CONTENANT UN ABSORBEUR UV POUR LA PROTECTION CONTRE LE VIEILLISSEMENT DU POLY(CHLORURE DE VINYLE) ET POLY(CHLORURE DE VINYLE) AINSI PROTEGE																										
(57) Abstract Photocurable coating composition containing a UV absorber for the protection against aging of PVC. Said composition comprises a photopromoter of the radicalar type, a multifunctional acrylic polyester prepolymer or a mixture of a multifunctional acrylic polyester prepolymer and a multifunctional acrylic polyurethane prepolymer, optionally a diacrylate monomer as reaction diluting agent, a UV absorber or photostabilizing agent as anti-UV filter. Application: organic glasses. (57) Abrégé Une composition de revêtement photodurcissable contenant un absorbeur UV pour la protection contre le vieillissement du PVC. Cette composition comprend: un photoamorceur de type radicalaire, un prépolymère polyester acrylique multifonctionnel ou un mélange d'un prépolymère polyester acrylique multifonctionnel et d'un prépolymère polyuréthane acrylique multifonctionnel; éventuellement, un monomère diacrylate à titre de diluant réactionnel; un agent photostabilisant ou absorbeur UV à titre de filtre anti-UV. Application: verres organiques.																										
<table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse;"> <caption>Approximate data points from the graph</caption> <thead> <tr> <th>Wave length (nm)</th> <th>Irradiated Lucoflex 800 h</th> <th>Irradiated Lucoflex 500 h</th> <th>Lucoflex + irradiated U V Varnish 1000 h</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>400</td> <td>0.55</td> <td>0.45</td> <td>0.15</td> </tr> <tr> <td>450</td> <td>0.45</td> <td>0.35</td> <td>0.10</td> </tr> <tr> <td>500</td> <td>0.35</td> <td>0.25</td> <td>0.08</td> </tr> <tr> <td>550</td> <td>0.25</td> <td>0.18</td> <td>0.07</td> </tr> <tr> <td>600</td> <td>0.18</td> <td>0.12</td> <td>0.06</td> </tr> </tbody> </table>			Wave length (nm)	Irradiated Lucoflex 800 h	Irradiated Lucoflex 500 h	Lucoflex + irradiated U V Varnish 1000 h	400	0.55	0.45	0.15	450	0.45	0.35	0.10	500	0.35	0.25	0.08	550	0.25	0.18	0.07	600	0.18	0.12	0.06
Wave length (nm)	Irradiated Lucoflex 800 h	Irradiated Lucoflex 500 h	Lucoflex + irradiated U V Varnish 1000 h																							
400	0.55	0.45	0.15																							
450	0.45	0.35	0.10																							
500	0.35	0.25	0.08																							
550	0.25	0.18	0.07																							
600	0.18	0.12	0.06																							

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

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

AT	Autriche	FR	France	ML	Mali
AU	Australie	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BE	Belgique	HU	Hongrie	NL	Pays-Bas
BG	Bulgarie	IT	Italie	NO	Norvège
BJ	Bénin	JP	Japon	RO	Roumanie
BR	Brésil	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Sénégal
CH	Suisse	LK	Sri Lanka	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	TD	Tchad
DE	Allemagne, République fédérale d'	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Danemark	MG	Madagascar	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande				

Composition de revêtement photodurcissable contenant un absorbeur UV pour la protection contre le vieillissement du poly(chlorure de vinyle) et poly(chlorure de vinyle) ainsi protégé.

5 La présente invention concerne une nouvelle composition de revêtement photodurcissable pour la protection du polychlorure de vinyle (PVC) et le PVC ainsi protégé.

Dans la présente description, on désigne par PVC aussi bien le PVC transparent que le PVC pigmenté. Le PVC transparent est
10 largement utilisé pour la fabrication des verres organiques.

On sait que les verres organiques tendent de plus en plus à remplacer le verre minéral dans de nombreux domaines d'applications en raison des propriétés intrinsèques de ces matériaux polymères : légèreté, résistance aux chocs, bonne tenue mécanique, mise en oeuvre
15 aisée. Les verres organiques couramment utilisés tels que les verres à base de polyméthacrylate ou de polycarbonates s'avèrent toutefois nettement plus chers que le verre minéral.

De plus, certains présentent une mauvaise tenue à la lumière et doivent donc être stabilisés pour les applications en extérieur.
20 Il en est ainsi pour les verres organiques à base de poly(chlorure de vinyle), qui est l'un des polymères thermoplastiques les plus utilisés actuellement dans ce domaine du fait de ses remarquables propriétés mécaniques et de son faible prix de revient.

Dans le cas des matériaux pigmentés en PVC, tels que par
25 exemple les volets roulants et chassis de fenêtre, on atteint des durabilités plus acceptables à cause de l'effet écran très efficace des pigments. Par contre, pour les matériaux en PVC transparent, on n'est par encore parvenu à obtenir une stabilisation qui soit suffisante pour assurer une garantie décennale, malgré les nombreux
30 travaux entrepris à cet effet.

Pour améliorer la résistance à la lumière du PVC, on a en effet déjà proposé deux types de procédés qui comprennent essentiellement :

1) soit l'addition d'un agent de stabilisation approprié au
35 PVC lui-même ;

2) soit le traitement de surface de plaques de PVC qui consiste à le revêtir d'une pellicule de protection jouant le rôle de filtre anti-UV.

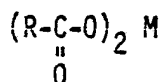
Les agents stabilisants les plus couramment utilisés sont notamment les stabilisants organo-stanniques ou organo-phosphites, les carboxylates de métaux, les agents absorbeurs de rayonnement ultra-violet et les agents désactivateurs d'états excités.

Les agents stabilisants organo-stanniques servent essentiellement à obtenir des verres organiques bien transparents. Leur structure est du type $R_nSnX_{(4-n)}$ où R est un groupe alkyle et X un carboxylate ou un mercaptan. Les carboxylates sont en général des esters de l'acide maléique et les mercaptans des dérivés thioglycolates ($HS-CH_2-C(=O)-OR$). Les organo-stanniques agissent à la fois comme

capteur d'HCl, comme agent de substitution des chlores allyliques, comme capteurs de radicaux et comme décomposeur de peroxydes.

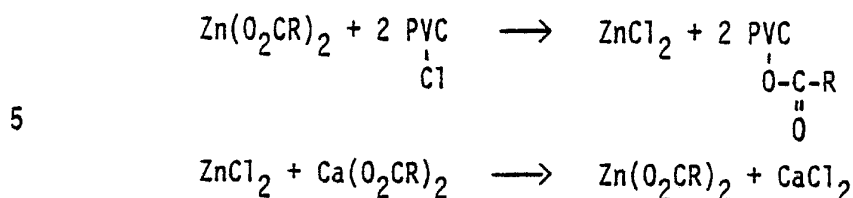
Les agents stabilisants organo-phosphites permettent d'augmenter la résistance au vieillissement du PVC à cause de leur grande réactivité envers les divers composés qui sont à l'origine de l'instabilité photochimique du PVC : suppression de l'effet catalytique de HCl et des chlorures métalliques, capture des radicaux libres, décomposition des hydroperoxydes, substitution des structures allyliques instables.

Les carboxylates de métaux utilisés comme stabilisants sont des composés qui répondent généralement à la formule :

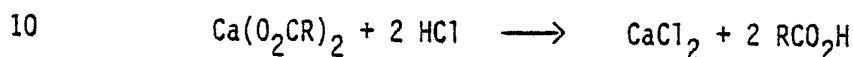


dans laquelle M est du cadmium, zinc, baryum ou calcium et R un groupe alkyle (en général un stéarate : $C_{18}H_{35}$). Ces composés réagissent avec des chlores allyliques et se fixent sur le polymère pour donner des esters carboxyliques du PVC. Les associations de carboxylates Ca/Zn ou Ba/Cd ou Ba/Cd/Zn s'avèrent particulièrement efficaces du fait de la réaction d'échange qui consomme le chlorure $ZnCl_2$, un puissant catalyseur de déhydrochloruration et régénère le stabilisant carboxylique et un chlorure par exemple du chlorure de calcium

selon les réactions ci-après lorsque l'agent stabilisant est un mélange de carboxylates de zinc et de calcium.



Ces agents stabilisants sont également de bons capteurs d'HC1 :

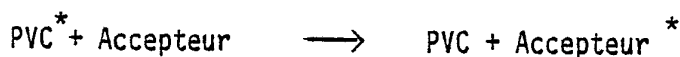


L'effet synergétique des mélanges de carboxylates est maximum pour des rapports Zn/Ca de 1/5. On obtient ainsi une bonne stabilisation à la fois thermique et photochimique du PVC.

15 L'addition de composés à structure hydroxybenzophénone ou hydroxyphénylbenzotriazole, à des concentrations de l'ordre de 0,5 %, permet d'augmenter notablement la durabilité du PVC. Ces stabilisants, utilisés comme absorbeurs UV, jouent le rôle de filtre anti-UV en absorbant les radiations lumineuses de longueur

20 d'onde comprises entre 280 et 380 nm, c'est-à-dire celles qui sont les plus nocives envers le PVC. L'énergie absorbée est dissipée par voie thermique sans induire de réactions de photodégradation.

Les chromophores du PVC à l'état excité peuvent être désactivés par un transfert d'énergie vers une molécule accepteur selon le schéma suivant :



30 Ce transfert supprime les autres réactions de désactivation qui sont responsables de la déshydrochloruration du polymère. Ainsi les chélates à base de nickel améliorent notablement la stabilité photochimique du PVC, surtout lorsqu'ils sont utilisés en association avec des absorbeurs UV.

On notera que , si l'incorporation de ces divers agents stabilisants permet d'augmenter la tenue à la lumière du PVC transparent, on ne parvient pas, dans le cas le plus favorable, à atteindre la norme requise de tenue à 500 heures de vieillissement accéléré dans une enceinte "QUV Tester", sans apparition du jaunissement caractéristique qui révèle l'amorce du phénomène de dégradation.

Comme indiqué précédemment, un autre moyen pour améliorer la durabilité de plaques de PVC transparent consiste à effectuer un traitement de surface de celles-ci à l'aide d'un revêtement protecteur contenant des agents stabilisants appropriés. Ces revêtements protecteurs jouent le rôle de filtre anti-UV et empêchent les radiations solaires les plus nocives ($\lambda < 370$ nm) de pénétrer dans le PVC. Les problèmes posés par ce type de procédé sont essentiellement liés à l'adhésion du revêtement sur le PVC et à l'évolution de celui-ci au cours du vieillissement atmosphérique.

A titre d'exemples de procédés de ce type, on citera notamment ceux décrits dans les brevets US 4 129 667 et 4 135 007, DE 3 109 604 et WO 82/02 403, qui consistent respectivement :

- à utiliser un revêtement photodurcissable comprenant un oligomère de type uréthane, un absorbeur de lumière ultra-violette de type acrylique ou dérivés de l'acide benzylidénique et un photoinitiateur (US 4 135 007 et 4 129 667) ;
- à appliquer sur les plaques de PVC un vernis de type polyuréthane comprenant un dérivé benzotriazole comme absorbeur UV (DE 3 109 604) ;
- à appliquer sur un substrat en PVC un film protecteur résistant à l'abrasion, obtenu par photopolymérisation d'une composition oléfinique contenant une charge minérale constituée de particules de silice ou alumine modifiée (WO 82/02 403).

Le traitement superficiel de plaques de PVC transparent par des revêtements durcis sous rayonnement améliore de façon notable la tenue à la lumière de ce polymère puisque, dans le meilleur des cas, on n'observe pas de jaunissement après quatre semaines de vieillissement accéléré alors que, dans les mêmes conditions, le PVC non protégé jaunit au bout de quelques jours.

On peut également protéger des matériaux en PVC en utilisant un second polymère transparent, très stable du point de vue photochimique, qui est fixé sur la plaque de PVC, à l'aide d'un adhésif approprié.

- 5 Les systèmes feuilletés (laminates) ainsi obtenus présentent une bonne transparence et une excellente tenue à la lumière. Des exemples de polymères transparents utilisés à cet effet sont, entre autres, des polymères fluorés, des polycarbonates et polyéthylène-téréphtalates, des polymères acryliques et méthacryliques, des
10 polyesters et polyimides.

- Ces verres composites présentent d'excellentes performances, tant du point de vue de leurs propriétés mécaniques que de leur résistance au vieillissement photochimique, mais leur coût de fabrication très élevé a limité leur champ d'application à des usages
15 spécifiques, tels que les pare-brises d'avions ou les vitrages de sécurité.

- On a maintenant trouvé une nouvelle composition de revêtement photodurcissable qui permet d'augmenter considérablement la résistance photochimique de plaques de PVC, pigmenté ou transparent,
20 tout en conservant les propriétés mécaniques et/ou optiques desdites plaques de PVC.

- Ainsi, la présente invention a pour objet une nouvelle composition de revêtement photodurcissable pour la protection contre le vieillissement du PVC, également dénommée dans la suite de la présente description "verniss UV" qui comprend essentiellement :
25

- un photoamorceur du type radicalaire ;
- un prépolymère acrylique multifonctionnel comprenant une chaîne du type polyester à structure aliphatique ou aromatique, terminée à chaque extrémité par une ou plusieurs fonctions acrylates ou
30 méthacrylates ou un mélange d'un tel prépolymère avec un autre prépolymère acrylique multifonctionnel comprenant une chaîne du type polyuréthane aliphatique, terminée à chaque extrémité par une ou plusieurs fonctions acrylates ou méthacrylates.
- éventuellement, un monomère diacrylate à titre de diluant
35 réactionnel ;

- un agent photostabilisant ou absorbeur UV à titre de filtre anti-UV.

Les prépolymères acryliques multifonctionnels, appropriés aux fins de l'invention, sont les résines de type acrylique qui
05 contiennent une chaîne du type polyester à structure aliphatique ou aromatique, terminée à chaque extrémité par au moins une fonction acrylate ou méthacrylate (prépolymère polyester) et leur mélange avec les résines de type acrylique qui contiennent une chaîne du
10 type polyuréthane à structure aliphatique, terminée à chaque extrémité par au moins une fonction acrylate ou méthacrylate (prépolymère polyester-polyuréthane).

Les prépolymères utilisés aux fins de l'invention ont généralement leur masse moléculaire comprise entre 500 et 3000. Avantagement, on utilise des prépolymères - polyester et
15 polyuréthane - ayant une masse moléculaire comprise entre 1300 et 1700. Dans le cas du mélange des deux types de prépolymères, le rapport prépolymère polyuréthane/prépolymère polyester est généralement compris entre 0,5 et 1,5.

On obtient ainsi, selon l'invention, une matrice
20 suffisamment rigide pour ralentir la perte de l'agent photostabilisant par migration lors du vieillissement.

A titre d'exemples de prépolymères appropriés aux fins de l'invention, on peut citer :

- un polyuréthane diacrylate, de chaîne linéaire, ayant
25 une masse moléculaire de 1300, commercialisé par la Société S.N.P.E (Société Nationale des Poudres et Explosifs) sous la dénomination commerciale "ACTILANE 20" ;

- un polyuréthane de mêmes caractéristiques commercialisé
30 par la Société U.C.B. (Union Chimique Belge) sous la dénomination commerciale "EBECRYL AM192" ;

- un polyester hexaacrylate ramifié, ayant une masse
moléculaire de 1400, commercialisé par la société U.C.B. (Union Chimique Belge) sous la dénomination commerciale "EBECRYL 830".

Grâce à la présence du photoamorceur du type radicalaire,
35 par exemple un dérivé de l'acétophénone, le prépolymère acrylique

multifonctionnel ou le mélange des deux prépolymères acryliques multifonctionnels selon l'invention se polymérise sous l'action d'un rayonnement UV et conduit à la formation d'un matériau réticulé, insoluble dans les solvants organiques, résistant bien à la rayure et qui reste parfaitement transparent et non coloré.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser un diluant réactionnel, à savoir au moins un monomère mono- et/ou di-acrylate, lequel participe également à la réaction de polymérisation et permet d'obtenir un mélange à polymériser moins visqueux que le mélange de prépolymères lui-même.

A titre d'exemples de tels monomères, on peut citer notamment l'hexanediol diacrylate.

Ledit hexanediol diacrylate peut avantageusement être utilisé en combinaison avec de l'éthyl-diéthylène glycol acrylate et du butyle acrylate. Le mélange de ces trois composés constitue un excellent diluant selon l'invention.

L'intervention de l'éthyl-diéthylène glycol acrylate et du butyle acrylate permet d'améliorer la résistance aux chocs, la flexibilité des verres organiques, protégés par la composition selon l'invention.

De plus, la composition de revêtement selon l'invention contient un agent photostabilisant à titre de filtre UV.

La présence de ce composé dans la composition de l'invention permet l'obtention d'un revêtement résistant aux ultra-violets. Cet agent stabilisant, incorporé in situ lors de la photoréticulation du prépolymère ou mélange de prépolymères est piégé dans un réseau de polymère très dense et rigide.

Le phénomène d'exsudation du stabilisant anti-UV par migration vers la surface ne peut pratiquement pas avoir lieu dans ces conditions lors du vieillissement atmosphérique, ce qui permet de conserver les propriétés de filtre anti-UV du revêtement et de protéger ainsi le PVC sous-jacent.

L'agent photostabilisant est choisi parmi la famille des absorbeurs UV tels que les 2-hydroxy-benzophénones, les 2-hydroxy-benzotriazoles, les hydroxy-benzoates, les cyanoacrylates

et les aryl esters. Avantageusement, on utilisera, dans la composition selon l'invention, un agent photostabilisant caractérisé par une faible tension de vapeur et notamment le 2-[2'-hydroxy-3',5'-di-(α , α -diméthylbenzyl)phenyl] benzotriazole. Un tel produit est notamment commercialisé par la société CIBA GEIGY sous la dénomination commerciale "TINUVIN 900".

Les quantités relatives des différents constituants de la composition selon l'invention doivent être choisies de manière à obtenir un revêtement réticulé uniforme qui adhère bien au PVC, présente une grande résistance aux chocs thermiques, une excellente tenue à la lumière et de bonnes propriétés optiques et mécaniques.

On précisera que les compositions préférées selon l'invention peuvent contenir environ en parties en poids :

- 30 à 70 parties de prépolymère (polyester ou mélange polyester-polyuréthane)
- 2 à 6 parties de photoamorceur,
- 30 à 70 parties de diluant réactionnel,
- 0,3 à 1 parties d'absorbeur UV.

De plus, la composition de l'invention peut contenir en outre des additifs couramment utilisés dans ce type de composition. Par exemple, on peut ajouter des dérivés organo-silanes pour améliorer, si nécessaire, la résistance aux chocs des verres organiques.

Le PVC utilisé selon l'invention est du PVC pigmenté ou est constitué de plaques de PVC habituellement utilisées pour la fabrication de verres organiques. Le PVC peut être stabilisé ou non, la stabilisation du PVC étant réalisée selon les procédés classiques rappelés précédemment dans l'exposé de l'état de la technique.

De plus, on notera que l'on peut également utiliser comme plaques de PVC les matériaux en PVC transparent après photodégradation.

Au cours du vieillissement atmosphérique, le PVC en plaque subit une coloration importante (brun-noir) et une perte de transparence dues à la formation d'une couche superficielle très dégradée.

Après décapage de cette couche superficielle dégradée, on obtient une plaque translucide colorée sur laquelle on peut appliquer la composition de revêtement selon l'invention pour obtenir une plaque

transparente non colorée présentant des caractéristiques nettement améliorées, notamment en ce qui concerne sa tenue à la lumière.

Quel que soit le type de matériau en PVC utilisé (PVC stabilisé ou non, matériau en PVC photodégradé et poncé), on applique la composition de revêtement au moyen d'une vernisseuse classique sous forme d'un film uniforme d'épaisseur de 50 à 100 microns, par exemple d'environ 70 microns. La réticulation de la composition de revêtement est obtenue en soumettant la plaque ainsi revêtue à un rayonnement ultra-violet selon la technique habituelle. La durée de l'exposition est en général inférieure à une seconde.

Les plaques de PVC protégées par le revêtement photoréticulé ainsi obtenu (ou verres organiques selon l'invention) passent avec succès le cap des 2000 heures de vieillissement accéléré, soit quatre fois la norme requise habituellement, sans jaunissement apparent ni perte de transparence. Par ailleurs, l'adhésion du revêtement sur le PVC reste excellente, même après une irradiation prolongée.

Les verres organiques selon l'invention présentent une dureté superficielle élevée, sont résistants à l'abrasion et à la rayure, sont chimiquement inertes (le revêtement superficiel est insoluble dans les solvants organiques), très résistants aux vapeurs acides et aux agents polluants atmosphériques et sont d'un coût moindre que les verres organiques connus.

Les verres organiques obtenus selon l'invention peuvent être utilisés dans toutes les applications de verre en extérieur et notamment pour la réalisation de toitures et vitrages de serres agricoles. En effet, il est bien connu que le PVC transparent est un bon isolant thermique puisqu'il présente une bonne transparence aux radiations lumineuses comprises entre 400 et 2000 nm, mais reste opaque aux radiations infra-rouges réémises. On sait que l'isolation thermique du PVC peut encore être améliorée en utilisant du PVC alvéolé.

La tenue à la lumière de ce matériau à double paroi peut être considérablement accrue en protégeant la face exposée au rayonnement par un revêtement acrylique photoréticulé selon l'invention. En faisant circuler un fluide caloporteur entre les deux parois de la plaque du PVC alvéolé, on peut par ailleurs réaliser un chauffe-

eau solaire qui permet de récupérer aisément l'énergie calorifique transportée par les radiations solaires.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail par les exemples non limitatifs ci-après dans lesquels toutes les parties indiquées sont en poids sauf stipulation contraire.

Dans ces exemples, les matériaux en PVC stabilisé étaient les produits connus sous les dénominations commerciales "LUCOFLEX" et "GUTTAGLAS" et le PVC masse disponible auprès de la Société ATOCHEM.

Dans ces exemples ont été testés la tenue à la lumière du PVC transparent et notamment leur résistance à l'humidité, la chaleur et aux chocs mécaniques.

Comme indiqué précédemment, le PVC est un polymère très sensible aux radiations UV du spectre solaire qui sont comprises entre 290 et 400 nm. Même en présence des stabilisants les plus efficaces, on observe lors de l'exposition au rayonnement UV l'apparition progressive d'une coloration et corrélativement une perte des propriétés mécaniques, notamment de la résistance au choc du PVC. Les spectres d'absorption UV-visible représentés dans la figure 1 illustrent ce phénomène de jaunissement dans le cas d'un PVC commercial bien stabilisé (LUCOFLEX). Après 800 heures d'exposition (lampe à vapeur de mercure - filtre Pyrex), la plaque de PVC a pris une coloration brun foncé et est devenue opaque (courbe 4 de la figure 1).

Si par contre, on recouvre la plaque de PVC d'un vernis photoréticulable selon l'invention, on parvient à ralentir considérablement ce processus de dégradation : après 1 000 heures d'exposition, la plaque reste parfaitement transparente et ne présente qu'une très faible coloration (courbe 2 de la figure 1). On observe par ailleurs une consommation minimale de l'azurant optique qui absorbe vers 600 nm.

Le vernis utilisé dans cet essai est celui de l'exemple 1 ci-après.

Les compositions selon l'invention, présentées dans les exemples suivants ont la composition suivante (en parties en poids) :

- prépolymère (polyester ou mélange polyester-polyuréthane) 50 parties
- photoamorceur radicalaire (dérivé de l'acétophénone) 5 parties
- 05 - diluant réactionnel (hexanediol diacrylate ou mélange hexanediol diacrylate-ethyl-diethylene glycol acrylate-butyle acrylate) 50 parties
- 10 - absorbant UV (2-[2'-hydroxy-3',5'-di(4,4'-diméthylbenzyl)phenyl]benzotriazole). 0,5 à 0,7 parties

- Tenue à la lumière

Elle a été mesurée avec les différents verres organiques ci-après selon l'un des deux tests ci-après :

15 A - Vieillissement en enceinte "QUV Tester" à 38°C

L'appareil QUV (enceinte de vieillissement accéléré) permet de simuler les effets des intempéries et de rendre compte de la fiabilité des produits exposés au-dehors. Les effets du soleil sont reproduits à l'aide de tubes fluorescents émettant principalement dans le proche UV (280-400 nm), la pluie et l'humidité sont reproduits par un système de condensation. En quelques semaines, l'appareil QUV peut reproduire les effets néfastes qui pourraient survenir après des années d'exposition aux intempéries et permet d'évaluer rapidement la durabilité de divers matériaux.

25 B - Vieillissement du "Weatherometer" à 30°C

Avec ce type d'enceinte, le vieillissement des matériaux est moins accéléré qu'avec l'enceinte QUV car le spectre d'émission de la source utilisée contient une moindre proportion de radiations ultra-violettes. De ce fait, des durées d'irradiation environ 5 fois plus longues sont nécessaires pour observer le même taux de dégradation.

30 - Tenue à la chaleur et à l'humidité

Pour tester la résistance à la chaleur et à l'humidité des plaques de PVC recouvertes du film photoréticulé, les échantillons ont été exposés dans l'enceinte QUV Tester selon le cycle suivant :

35

- 8 heures d'irradiation à 70°C en atmosphère saturée d'eau,

- 4 heures à 40°C dans l'obscurité avec condensation de vapeur d'eau.

05 Ce test est l'un des plus rigoureux qui soit puisqu'il combine les effets photochimique, thermique et d'humidité.

Exemple 1

On a fabriqué un verre organique par revêtement d'une plaque de PVC GUTTAGLAS à l'aide du vernis UV ayant la composition
10 ci-après en parties en poids :

	- prépolymère	EBECRYL 830 (UCB)	30	parties
		ACTILANE 20 (SNPE)	20	parties
	- diluant	hexanediol diacrylate (UCB)	50	parties
15	- photoamorceur	IRGACURE 184 (CIBA GEIGY)	5	parties
	- absorbant UV	TINUVIN 900 (CIBA GEIGY)	0,5	parties

Ce vernis a été appliqué de manière classique et photoréticulé par exposition à un rayonnement ultra-violet pendant 1 seconde.

On a déterminé la résistance au vieillissement accéléré en
20 enceinte QUV Tester à 38°C selon le mode opératoire défini ci-dessus. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 2 qui montre l'évolution de la transmission à 420 nm (en ordonnées) de la plaque de PVC, recouverte ou non de vernis UV avec la durée d'irradiation en heures (en abscisses). Le gain de stabilité photochimique apporté par le
25 vernis apparaît clairement : une diminution de 10 % de la transmission à 420 nm est observée après 300 heures d'irradiation pour l'échantillon commercial et après 2 000 heures pour l'échantillon protégé par le vernis UV selon l'invention.

Exemple 2

30 On a fabriqué un verre organique en utilisant les ingrédients ci-après et déterminé sa résistance au vieillissement en enceinte QUV Tester à 38°C.

Support :

	PVC masse (ATOCHEM)
	Stabilisants maléate d'étain
35	Tinuvin P (0,2 %)

Vernis UV

Ebecryl 830 (UCB) 20 p
Ebecryl AM 192 (UCB) 30 p
Hexanediol diacrylate (UCB) 50 p
Irgacure 184 (CIBA-GEIGY) 5 p
Tinuvin 900 (CIBA-GEIGY) 0,7 p

05

La figure 3 montre l'évolution de la transmission à 420 nm (en ordonnées) de la plaque de PVC avec la durée d'irradiation (en abscisses). La stabilisation apportée par le vernis est encore plus marquée que dans l'exemple précédent. La transmission diminue de 5 % après 300 heures pour le PVC stabilisé et après plus de 2 000 heures pour le même PVC recouvert du vernis photoréticulé.

10

Exemple 3

On a fabriqué un autre verre organique selon l'invention et déterminé sa résistance au vieillissement au "Weatherometer" à 30°C selon le mode opératoire défini précédemment.

15

Support

PVC masse (ATOCHEM)
Stabilisants maléate d'étain
Tinuvin P (0,2 %)

Vernis UV

Ebecryl 830 (UCB) 30 p
Actilane 20 (SNPE) 20 p
Hexanediol diacrylate (UCB) 50 p
Irgacure 184 (CIBA-GEIGY) 5 p
Tinuvin 900 (CIBA-GEIGY) 0,5 p

20

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4 qui donne la transmission en % à 420 nm (ordonnées) en fonction de la durée d'irradiation en heures (abscisses).

25

Dans le cas du PVC stabilisé, identique à celui de l'exemple 2, 2 200 heures d'irradiation sont nécessaires pour provoquer une diminution de 10 % de la transmission à 420 nm (figure 4). Dans le cas où le PVC est protégé par un vernis UV, il faut plus de 7 000 heures pour observer un jaunissement équivalent. A notre connaissance, il n'existe pas à l'heure actuelle de plaques de PVC transparent présentant une aussi bonne tenue à la lumière.

30

Exemple 4

L'efficacité de la composition de revêtement selon l'invention

35

a été testée sur un PVC choc mal stabilisé qui se colore rapidement lorsqu'il est exposé au rayonnement solaire.

Les matériaux utilisés étaient les suivants :

05	<u>Support</u>	PVC masse (ATOCHEM)
		Stabilisant : thio-étain
		Elastomère MBS (5 %) qui améliore la résistance au choc
	<u>Vernis UV</u>	Ebecryl 830 50 p
		Hexanediol diacrylate 50 p
		Irgacure 184 5 p
		Tinuvin 900 0,5 p

Les résultats obtenus figurent sur la figure 5 qui donne la transmission à 420 nm de la plaque de PVC en fonction du temps d'irradiation dans l'enceinte "QUV".

La transmission à 420 nm de la plaque de PVC diminue de 20 % après 80 heures d'irradiation pour le PVC non protégé, et après plus de 2 000 heures pour le PVC recouvert du vernis UV (figure 5). Cet exemple illustre clairement l'amélioration de la photostabilité du PVC qui peut être obtenue par un traitement de surface à l'aide d'un vernis photodurcissable selon l'invention.

20 Exemple 5

Le verre organique obtenu à partir des matériaux ci-après a été testé pour la tenue à la chaleur et à l'humidité selon le mode opératoire défini précédemment :

25	<u>Support</u>	PVC masse (ATOCHEM)
		Stabilisants: thio-étain
		Tinuvin P (0,2 %)
30	<u>Vernis UV</u>	Ebecryl 830 30 p
		Actilane 20 20 p
		Hexanediol diacrylate 50 p
		Darocure 1173 (MERCK) 5 p
		Tinuvin 900 0,5 p

Les résultats obtenus figurent dans les tableaux I et II ci-après et sur la figure 6.

TABLEAU I

Protection du PVC par vernis UV

1. Weatherometer 30°

05

Echantillon de PVC stabilisé	Durée d'irradiation (heures)*	
	Sans vernis	+ vernis UV
Thio-Sn	100	2 000
Thio-Sn + MBS	80	2 000
Maléate Sn	400	2 500
Thio-Sn + anti UV	1 800	8 000
Thio-Sn + MBS + anti UV	1 300	4 000
Maléate Sn + MBS + anti UV	1 800	10 000
Maléate Sn + anti UV	3 000	8 000
Lucoflex	3 500	12 000

10

15

TABLEAU II

20

2. Vieillissement accéléré au QUV

Echantillon de PVC stabilisé	Durée d'irradiation (heures) *			
	T = 38°		T = 70°	
	sans vernis	+ vernis UV	sans vernis	+ vernis UV
Thio-Sn + anti UV	300	2 200	80	> 700
Thio-Sn + MBS + anti UV	220	2 000	100	> 700
Maléate Sn + anti UV	400	3 000	90	> 700
Maléate Sn + MBS + anti UV	300	2 500	120	> 700

25

30

* Temps nécessaire pour provoquer une diminution de 20 % de la lumière transmise à 420 nm par le PVC, soit un indice de jaunissement de l'ordre de 20.

35

** Cycle : irradiation UV à 70° durant 8 heures

Obscurité à 40° + condensation et eau durant 4 heures.

Dans ces conditions d'irradiation, la plaque de PVC bien stabilisé se colore environ 4 fois plus vite que précédemment, une
05 perte de 20 % de la transmission à 420 nm étant observée au bout de 80 heures (Figure 6). Par contre, la plaque protégée par le vernis UV ne jaunit pas et passe avec succès le cap des 500 heures d'irradiation (Figure 6 - Tableau I). On ne constate par ailleurs aucune
10 perte de l'adhésion du revêtement à la suite de ce double traitement thermique + vapeur d'eau.

Exemple 6 : Autres caractéristiques des verres à base de PVC

6.1. Résistance chimique

Les revêtements acryliques selon l'invention présentent une excellente tenue aux réactifs chimiques du fait de la densité
15 de pontage très élevée. Une plaque PVC recouverte d'un film de 70 microns peut ainsi être traitée à l'acétone ou au tétrahydrofurane, solvants du PVC, sans modification de l'aspect de surface ni de la transparence. De même, ces verres organiques supportent sans dommage l'action prolongée de vapeurs acides (nitrique, chlorhydrique, sul-
20 furique).

6.2. Dureté superficielle

Les revêtements acryliques ont une dureté superficielle comparable ou supérieure à celle du PVC. Les valeurs de la dureté pendulaire Persoz (Norme NFT 300/6) se situent entre 200 et 300
25 secondes, selon les formulations de vernis utilisées. Ceci confère à ces matériaux une bonne résistance à la rayure et à l'abrasion.

6.3. Résistance aux chocs

Le PVC présente une bonne résistance aux chocs qui peut encore être améliorée par l'adjonction d'un élastomère MBS dans la
30 formulation. Lors du vieillissement naturel, la résistance aux chocs diminue et le matériau devient plus fragile dès qu'apparaît la coloration caractéristique du processus de dégradation. On sait que le fait de déposer un revêtement sur une plaque de polymère entraîne en général une diminution de la résistance aux chocs ; ceci est
35 vérifié dans le cas présent. Nous avons toutefois montré que les

plaques de PVC protégées par le vernis UV supportent sans dommage la chute d'une bille d'acier de 150 g d'une hauteur de 2 m, même après 2 000 heures de vieillissement accéléré au QUV Tester. Par contre, les plaques de PVC, non protégées par le vernis selon l'in-
05 vention, soumises au même test se brisent après 400 heures de vieillissement au QUV Tester.

La meilleure résistance aux chocs de la plaque de PVC protégée par le vernis UV a été obtenue avec une formulation dont la composition était la suivante :

10

Ebecryl 830	20	parties
Actilane 20	30	parties
Butyle acrylate	20	parties
Ethyl-diéthylèneglycol acrylate	15	parties
15 Hexanediol diacrylate	10	parties
Irgacure 184	5	parties
Tinuvin 900	0,5	parties

Après 500 heures d'irradiation au QUV, la résilience mesurée en choc-traction de la plaque de PVC était de l'ordre de
20 300 KJ/m², alors qu'elle était inférieure à 40 KJ/m² pour le témoin.

6.4 Propriétés optiques

Les verres organiques à base de PVC + vernis UV conservent leur transparence lors du vieillissement atmosphérique. Même après une exposition prolongée dans l'enceinte de vieillissement accélérée,
25 on n'observe pas de craquelure ni de microfissures dans le vernis ou dans le PVC. Par ailleurs, la coloration est très faible ; avec le système le plus performant, l'indice de jaunissement reste inférieure à 5 après 7 000 heures de vieillissement au Weatherometer.

30

35

REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement photodurcissable contenant un absorbeur UV, pour la protection de verres organiques à base de poly(chlorure de vinyle), caractérisée en ce qu'elle contient :
- 05 - un photoamorceur du type radicalaire ;
- un prépolymère acrylique multifonctionnel comprenant une chaîne du type polyester à structure aliphatique ou aromatique, terminée à chaque extrémité par une ou plusieurs fonctions acrylates ou méthacrylates ou un mélange d'un tel prépolymère avec
- 10 un autre prépolymère acrylique multifonctionnel comprenant une chaîne du type polyuréthane aliphatique, terminée à chaque extrémité par une ou plusieurs fonctions acrylates ou méthacrylates
- éventuellement, un monomère diacrylate à titre de diluant réactionnel ;
- 15 - un agent photostabilisant ou absorbeur UV à titre de filtre anti-UV.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la masse moléculaire des prépolymères acryliques multifonctionnels est comprise entre 1300 et 1700.
- 20 3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange de prépolymères lesdits prépolymères intervenant dans un rapport prépolymère polyuréthane/prépolymère polyester compris entre 0,5 et 1,5.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
- 25 3, caractérisée en ce que le photoamorceur de type radicalaire est un dérivé de l'acetophénone.
5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'agent photostabilisant est choisi parmi les 2-hydroxy benzophénones, les 2-hydroxy-benzotriazoles, les
- 30 hydroxy-benzoates, les cyanoacrylates et les aryl esters.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'agent photostabilisant est le 2- [2'-hydroxy-3',5'-di(α , α -diméthylbenzyl)phenyl] benzotriazole.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
- 35 6, caractérisée en ce que le diluant réactionnel est l'hexanediol

diacrylate ou un mélange : hexanediol diacrylate -
éthyl-diéthylène glycol acrylate - butyl-acrylate.

05 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
7, caractérisée en ce qu'elle comprend, environ, en parties en
poids :

- 30 à 70 parties de prépolymère (polyester ou mélange
polyester-polyurethane)

- 2 à 6 parties de photoamorceur

- 30 à 70 parties de diluant réactionnel

10 - 0,3 à 1 partie d'absorbeur UV

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à
7, caractérisée en ce qu'elle comprend, environ, en parties en
poids :

15 - 50 parties d'un prépolymère polyester ou d'un mélange de
prépolymères polyester-polyurethane

- 5 parties d'un dérivé de l'acétophénone

- 0,5 à 0,7 parties de 2-[2'-hydroxy-3',5'-di(α , α -diméthyl-
benzyl)phenyl] benzotriazole

20 - 50 parties d'hexanediol diacrylate ou d'un mélange : hexanediol
diacrylate - éthyl-diéthylène glycol acrylate - butyle acrylate.

10. Poly(chlorure de vinyle protégé, caractérisé en ce qu'il
est constitué de poly(chlorure de vinyle) pigmenté ou transparent
et d'un revêtement de surface obtenus par photodurcissement d'une
composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

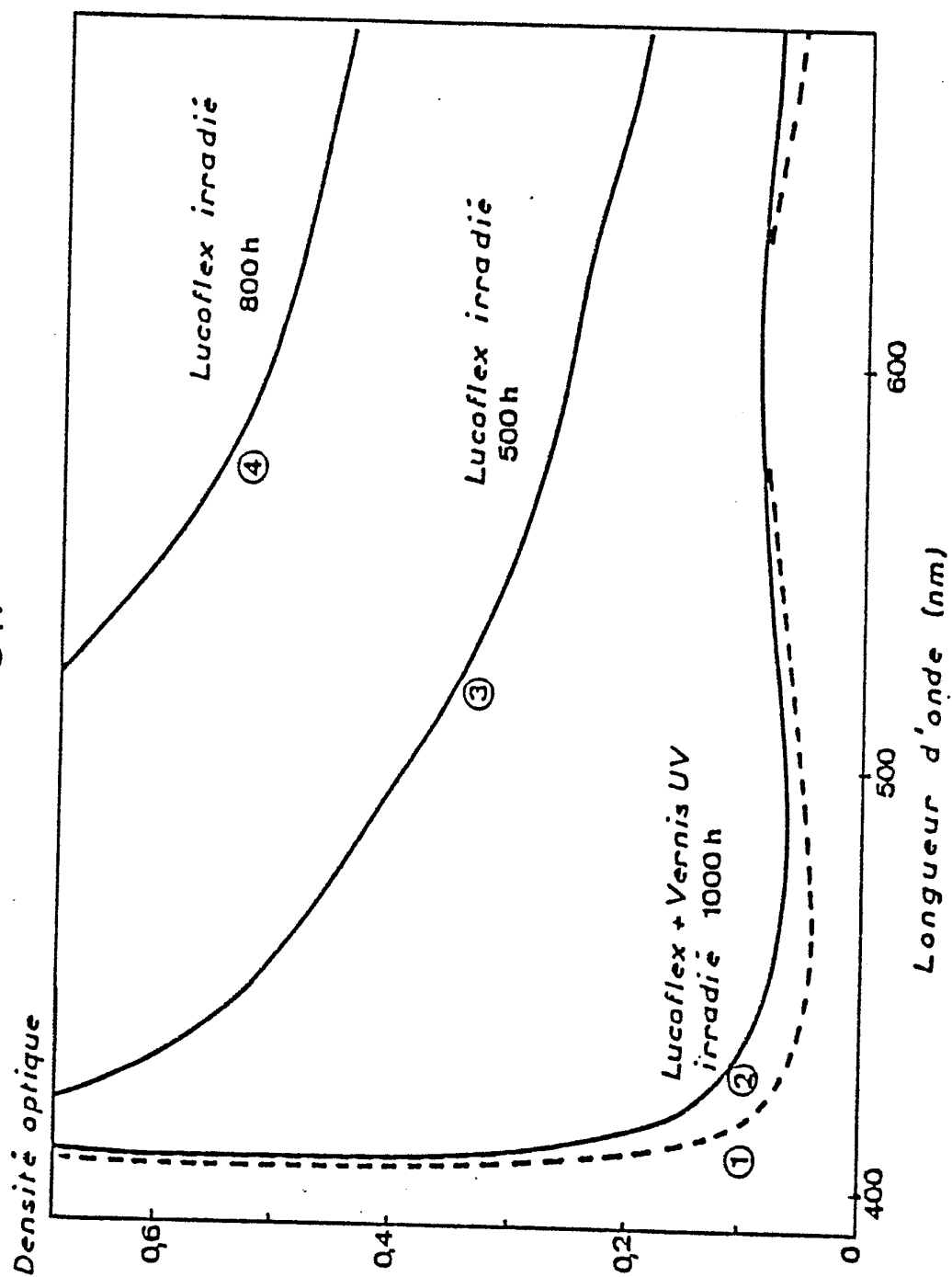
25

30

35

1/4

FIG.1



2/4

FIG. 2

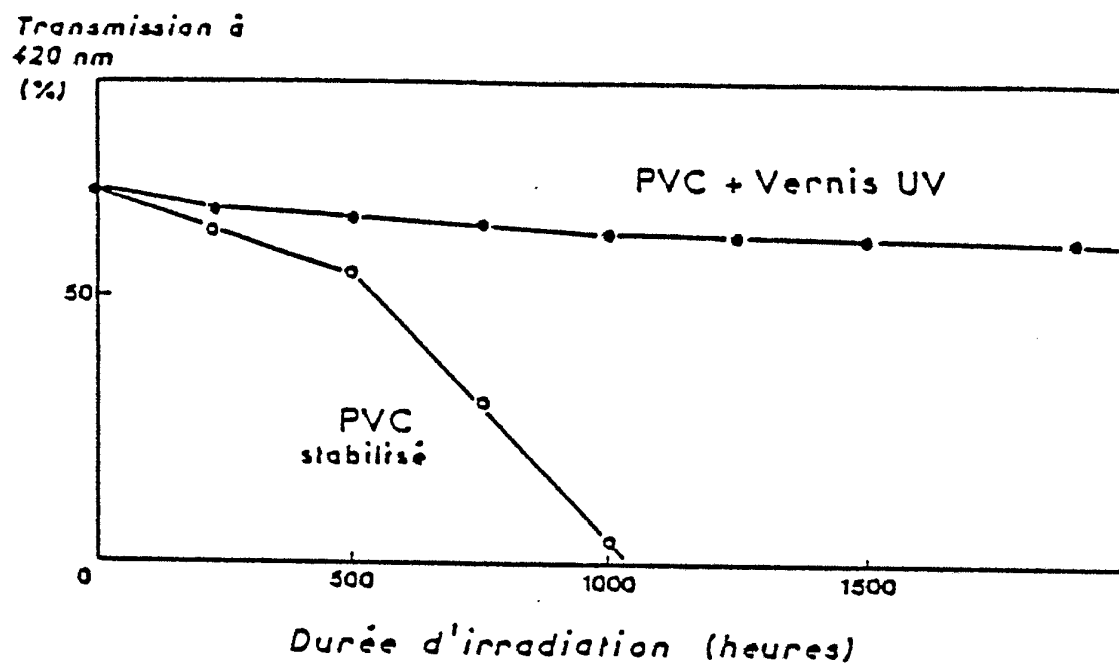
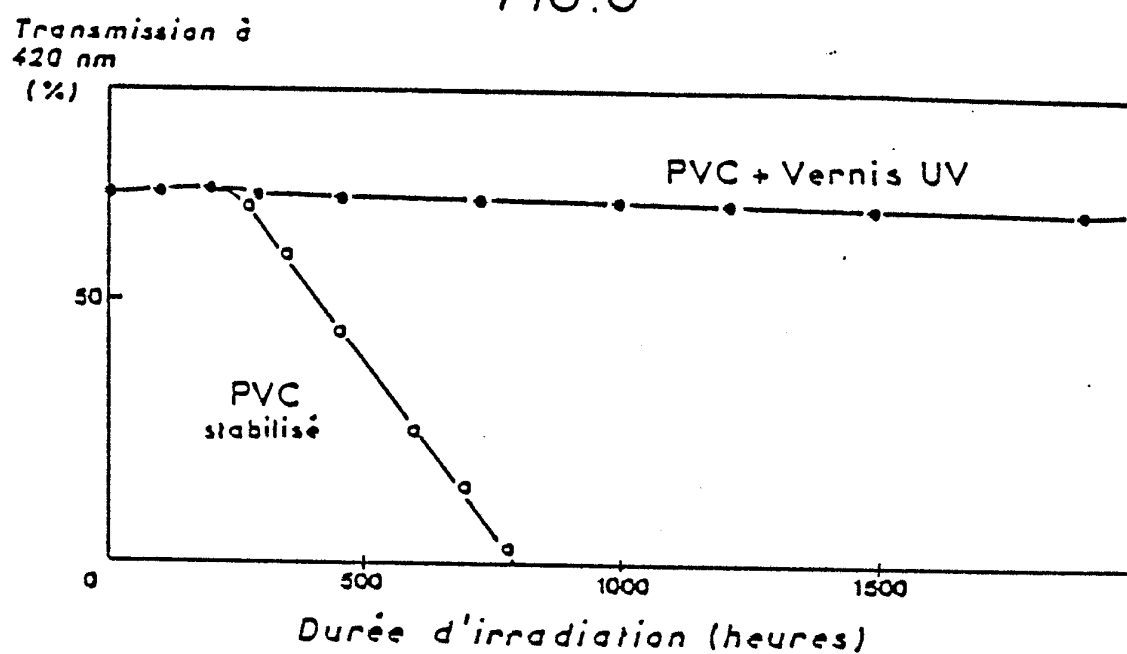


FIG. 3



3/4

FIG. 4

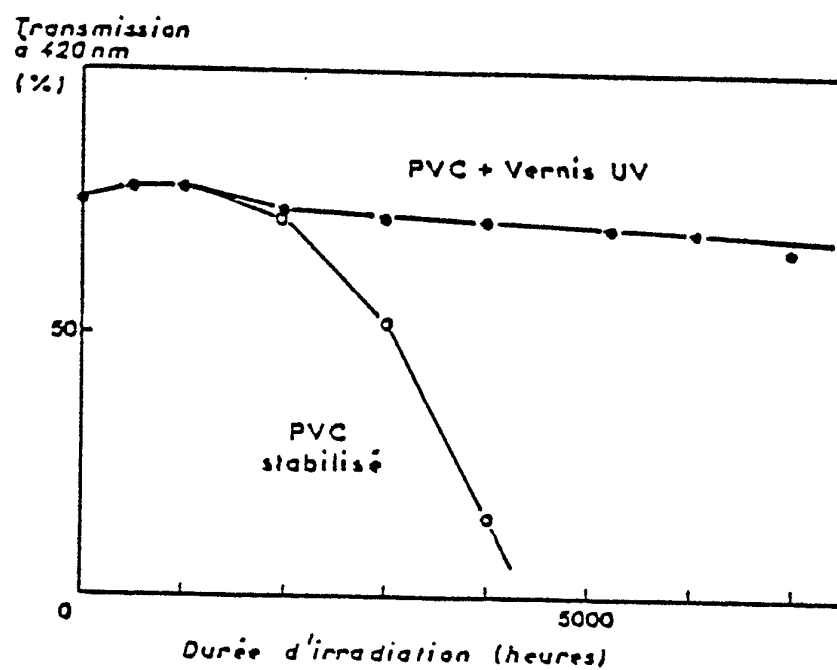
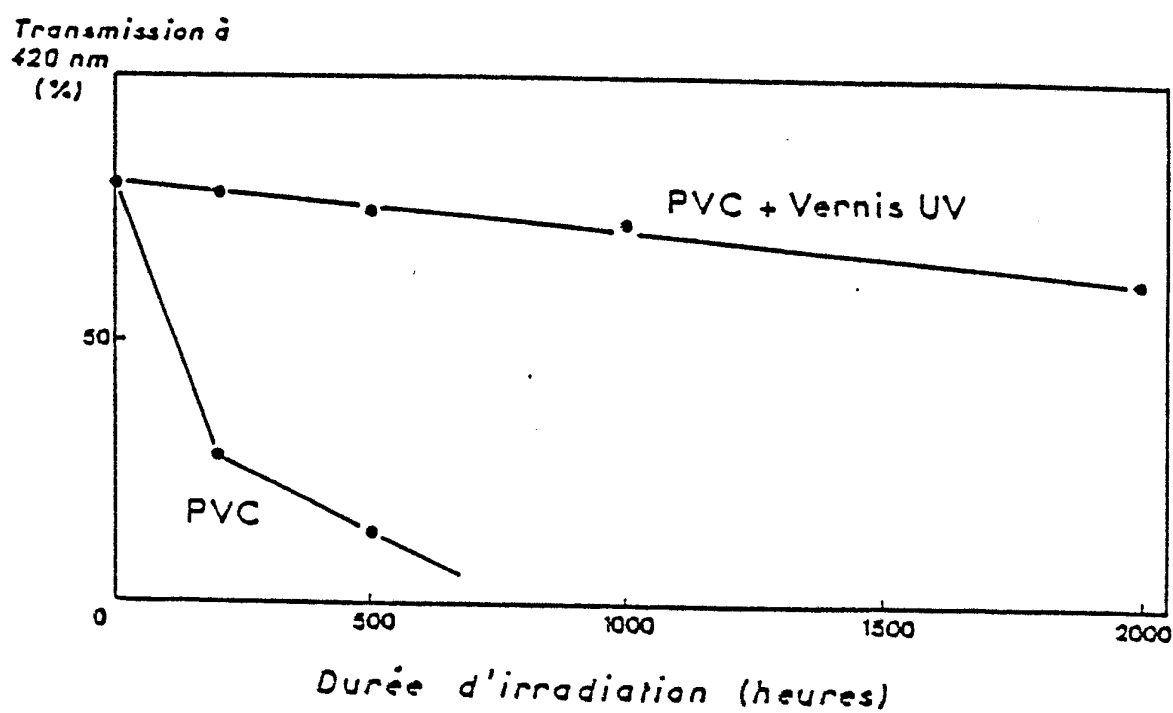
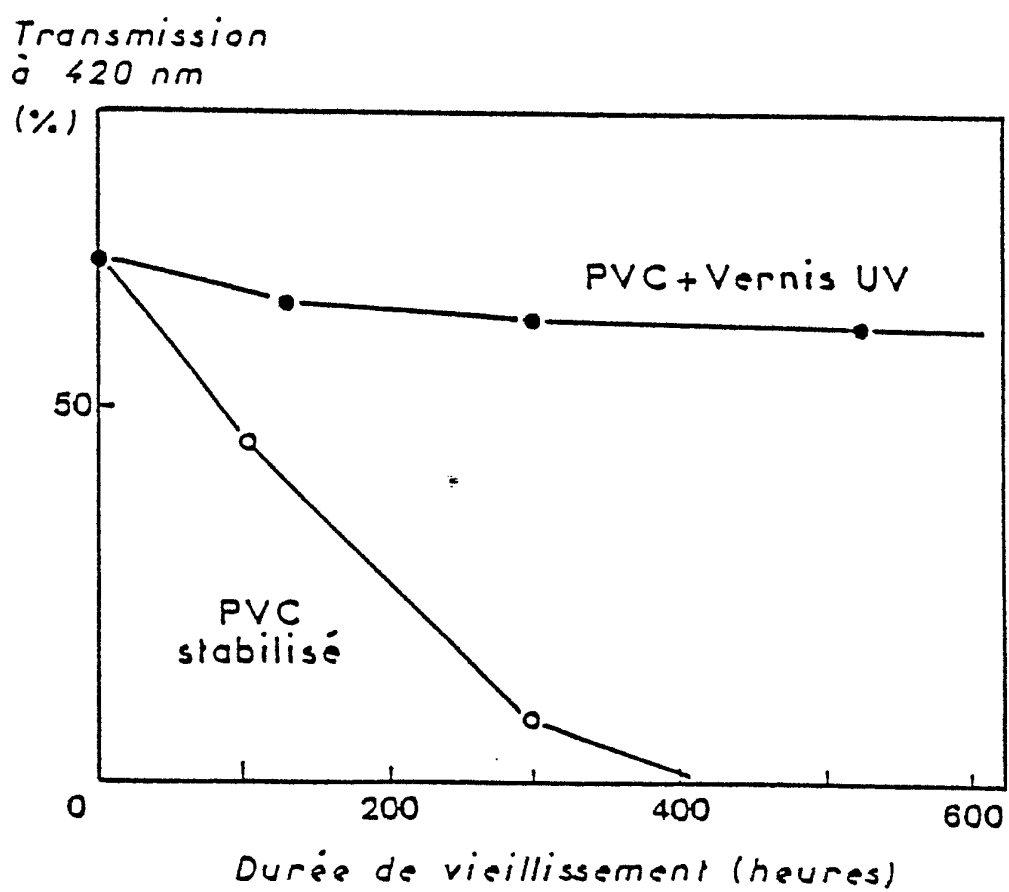


FIG. 5



4/4

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 87/00050

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁴ : C 08 J 7/04; C 08 L 27/06		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁴ :	C 08 J; C 08 L	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	EP, A, 0162262 (BAYER) 27 November 1985, see claims; page 6, lines 15-25 -----	1-10
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
7 July 1987 (07.07.87)		28 July 1987 (28.07.87)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/FR 87/00050 (SA 16349)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/07/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0162262	27/11/85	DE-A- 3415104	31/10/85
		JP-A- 60244537	04/12/85
		US-A- 4629637	16/12/86

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N° PCT/FR 87/00050

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
CIB ⁴ : C 08 J 7/04; C 08 L 27/06		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB ⁴	C 08 J; C 08 L	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie *	Identification des documents cités, ¹¹ avec indication, si nécessaire, des passages pertinents ¹²	N° des revendications visées ¹³
X	EP, A, 0162262 (BAYER) 27 novembre 1985, voir revendications; page 6, lignes 15-25 -----	1-10
[*] Catégories spéciales de documents cités: ¹¹ « A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent « E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date « L » document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) « O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens « P » document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée « T » document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention « X » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive « Y » document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier. « & » document qui fait partie de la même famille de brevets		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
7 juillet 1987	28 JUL 1987	
Administration chargée de la recherche internationale OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	Signature du fonctionnaire autorisé M. VAN MOL	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF

A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO. PCT/FR 87/00050 (SA 16349)

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche international visé ci-dessus. Lesdits membres sont ceux contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/07/87

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevets	Date de publication
EP-A- 0162262	27/11/85	DE-A- 3415104	31/10/85
		JP-A- 60244537	04/12/85
		US-A- 4629637	16/12/86

Pour tout renseignement concernant cette annexe :
voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82