

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 996 227**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **12 02616**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 F 4/52 (2013.01), C 08 G 65/22, C 08 L 71/00,
C 08 J 5/18, C 09 D 171/00, 11/102**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.10.12.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 04.04.14 Bulletin 14/14.

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 :

⑦1 Demandeur(s) : **BLUESTAR SILICONES FRANCE
SAS Société par actions simplifiée — FR.**

⑦2 Inventeur(s) :

⑦3 Titulaire(s) : **BLUESTAR SILICONES FRANCE SAS
Société par actions simplifiée.**

⑦4 Mandataire(s) : **BLUESTAR SILICONES FRANCE.**

⑤4 **COMPOSITION DE RESINE ORGANIQUE RETICULABLE/POLYMERISABLE PAR VOIE CATIONIQUE
COMPRENANT UN BORATE DE IODONIUM ET DEGAGEANT UNE ODEUR ACCEPTABLE.**

⑤7 L'invention concerne une nouvelle composition photo-
amorceur comprenant un sel d'iodonium spécifique associé
à un donneur d'hydrogène qui est un alcool de Guerbet pou-
vant aussi jouer le rôle de solvant. Ce système amorceur
permet de résoudre les problèmes d'odeur, notamment
après polymérisation/réticulation des sels d'iodonium clas-
siques.

FR 2 996 227 - A1



**COMPOSITION DE RESINE ORGANIQUE RETICULABLE/POLYMERISABLE PAR
VOIE CATIONIQUE COMPRENANT UN BORATE DE IODONIUM
ET DEGAGEANT UNE ODEUR ACCEPTABLE**

5

Le domaine de l'invention est celui des compositions utilisées comme photoamorceurs cationiques dans les compositions à base de monomères, oligomères et/ou polymères organiques susceptibles d'être polymérisés ou réticulés par voie cationique et comprenant des radicaux fonctionnels réactifs, de manière à obtenir un film, un revêtement ou un matériau massique (par exemple composite) polymérisé et/ou réticulé.

10

Plus précisément, la présente invention a pour objet :

15

- une composition polymérisable ou réticulable par voie cationique, sous activation thermique, actinique ou par faisceau d'électrons comprenant une composition photoamorceur selon l'invention,
- un procédé de réalisation d'un film ou d'un revêtement sur un support ou un article à partir de la composition polymérisable ou réticulable par voie cationique selon l'invention, et
- un support ou objet dont une surface au moins est revêtue d'un film ou d'un revêtement obtenu à partir de la composition polymérisable ou réticulable par voie cationique selon l'invention.

20

25

Le principe d'une réaction de polymérisation photoinduite ou photopolymérisation consiste à exposer une composition comprenant des monomères, oligomères et/ou des polymères porteurs de fonctionnalités réactives (telles qu'acrylique, vinylique, époxy,...) à un rayonnement lumineux pour produire des espèces actives (radicaux libres ou cations) afin d'amorcer une polymérisation. La genèse de ces espèces n'a pas lieu par excitation directe du monomère mais par l'intermédiaire d'un ou plusieurs additif(s) contenu(s) dans la formulation photosensible et plus communément désigné par le terme « photoamorceur ».

30

Les photoamorceurs sont classés en deux grande familles :

35

- les photoamorceurs radicalaires, et
- les photoamorceurs cationiques.

Les photoamorceurs radicalaires sont entre autres des cétones aromatiques qui après une exposition sous un rayonnement ultra-violet (UV):

- subissent une scission homolitique en position α de la fonction carbonyle (tels que pour les dérivés d'acylphosphonate, les dérivés d'oxyde d'acylphosphine, les dérivés des éthers de benzoïne et les dérivés de l'acétophénone) avec formation de deux fragments radicalaires, dont l'un est un radical benzoyle (photoamorces de type I), ou
- forment des radicaux libres lorsqu'ils sont promus dans leurs états excités par arrachement d'hydrogène d'une molécule donneur d'hydrogène (plus communément désigné par le terme « co-amorceur ») ce qui conduit à la formation d'un radical cétyle inactif et d'un radical amorceur issu du donneur correspondant (photoamorces de type II).

Comme exemple de photoamorces de type I on peut citer : les α -hydroxycétones, les benzoïnes éther, les cétones α -amino aromatiques et les oxydes d'acylphosphine. Comme exemple de photoamorces de type II on peut citer : l'isopropylthioxanthone (ITX), la benzophénone et la camphorquinone (CQ). Comme exemple de co-amorceur on peut citer: le phényltétrazolethiol, le tris(triméthylsilyl)silane et les amines aromatiques telles que l'éthyldiméthylaminobenzoate (EDB).

L'activité des photoamorces de type I ou II dans les réactions de polymérisation radicalaire est fortement inhibée par l'oxygène de l'air. En effet, l'oxygène est connue pour avoir des propriétés inhibitrices par transfert d'énergie vis-à-vis des états excités singulet et triplet de ces photoamorces et par conversion des radicaux libres en radicaux péroxyles dépourvus d'activité amorçante.

Parmi les photoamorces cationiques, on distingue souvent deux catégories suivant qu'ils libèrent après photolyse et en présence d'une molécule donneur d'hydrogène:

- un acide de Brønsted tels que les sels d'onium (les sels de diaryliodonium, les sels d'aryldiazonium, les sels d'alkoxy pyridinium, les sels de triarylsulfonium et les sels de sulfonium), ou
- un acide de Lewis tels que les sels organométalliques (essentiellement les sels de ferrocénium).

Lors de la photolyse des sels d'onium, l'acide protonique généré est capable d'amorcer la polymérisation cationique de monomères qui ne polymérisent pas par voie radicalaire, tels que les éthers vinyliques ou les monomères hétérocycliques (époxydes, lactones, éthers cycliques, époxysilicones). La principale caractéristique de ce type de polymérisation est son insensibilité vis-à-vis de l'oxygène, ainsi que son caractère

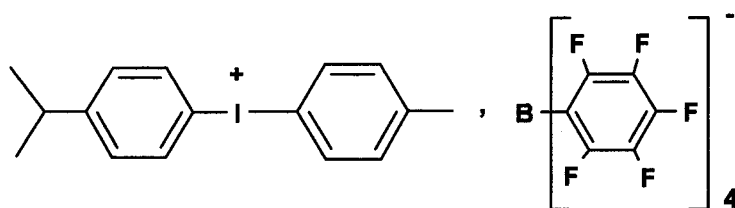
« vivant ». En effet, les carbocations ne réagissent pas entre eux, de sorte que la polymérisation, une fois amorcée, pourra se poursuivre dans l'obscurité jusqu'à la consommation complète du monomère.

5 Pour les sels d'onium c'est la partie cationique qui est responsable de l'absorption du rayonnement UV, quant à la partie anionique elle détermine la force de l'acide formé et par conséquent la vitesse d'amorçage de la polymérisation. Plus son caractère nucléophile est faible et plus la réaction de photolyse est rapide. Les différents contre-ions utilisés dans les photoamorceurs cationiques peuvent donc être classés selon leur réactivité (décroissante):



Suivant les applications, on peut aussi associer au photoamorceur un photosensibilisateur. Un photosensibilisateur est une molécule qui absorbe des longueurs d'ondes différentes de celles absorbées par le photoamorceur étendant ainsi leur sensibilité spectrale. La photosensibilisation consiste en un transfert d'énergie du photosensibilisateur à l'état excité vers le photoamorceur. Le photosensibilisateur augmente la fraction de lumière absorbée par l'amorceur et donc le rendement de photolyse. Ainsi, une plus grande quantité d'espèces réactives est générée et par conséquent la polymérisation est plus rapide. Comme exemple de photosensibilisateurs, on peut citer : l'antraquinone, l'anthracène, le pyrène, la phénothiazine, la benzophénone, l'acétophénone, les xanthones, les dérivés du carbazole, la fluorénone et les oxydes d'acylphosphine.

25 Parmi les exemples de photoamorceurs cationiques, on peut citer les sels d'iodonium ou de sulfonium décrits dans le brevet US n° 4 256 828. La référence EP-0 562 897 décrit des amorceurs de polymérisation ou de réticulation associés à des monomères, oligomères ou polymères comprenant dans leur structure des groupements organofonctionnels réactifs. En particulier, le document EP-0 562 897 décrit une composition dont le photoamorceur est en solution à 50 % en poids dans du méthanol et a la structure suivante:



Cette composition est destinée à la réalisation de revêtements sur support papier à partir de monomères époxydés polymérisés et réticulés par irradiation sous U.V.

Or, il se trouve que les photoamorceurs de type borate d'iodonium, s'ils sont particulièrement performants, ont pour inconvénient majeur d'être formulés à partir de solutions alcooliques, le plus souvent dans une solution de méthanol ou d'isopropanol, ce qui présente des problèmes de sécurité liés aux points éclair de ces solvants. De plus, la présence d'une odeur caractéristique, peut-être due à une décomposition du photoamorceur après leur utilisation, fait l'objet d'une perception désagréable par les utilisateurs. Ceci suscite donc un besoin de s'en affranchir surtout dans un environnement industriel où les cadences de production sont de plus en plus élevées. Les solutions pour traiter ce problème dans un environnement industriel passent par l'utilisation d'appareillage coûteux (ventilation, hotte aspirante,...). Suivant les installations et les cadences utilisées, ces odeurs peuvent être même qualifiées de « pollutions olfactives » à partir du moment où elles sont perçues comme une nuisance (excessive) par les utilisateurs.

Il est à noter que dans le présent exposé, il sera donné au terme « odeur » la définition selon la norme ISO 5492 – NF EN 13725 qui le définit comme un attribut organoleptique perceptible par l'organe olfactif quand on respire certaines substances volatiles.

Plus récemment, pour répondre à cette problématique de perception désagréable d'odeur dans les compositions pour encres ou vernis liée à l'utilisation de photoamorceurs cationiques de type sels d'iodonium, la demande de brevet WO2009083564-(A1) propose l'association d'un photoamorceur de type borate d'iodonium avec une classe spécifique de photosensibilisateurs choisis parmi les diéther-anthracènes, les diéther-naphtalènes et les diéther-benzènes. Cependant, l'inconvénient majeur lié à cette association est la réactivité du système qui est trop faible pour une utilisation industrielle. En effet, le temps nécessaire pour une prise en gel de la masse à réticuler est compris entre 6 secondes et 120 secondes.

Ainsi l'industrie des vernis et revêtements sur support est toujours à la recherche d'un nouveau photoamorceur cationique ou d'une composition utile comme photoamorceur cationique:

- permettant d'atteindre des réactivités et des vitesses de polymérisation/réticulation aussi élevées que possible, notamment de manière à pouvoir maintenir des

cadences d'enduction industrielle par exemple quand il s'agit de revêtements (encres, vernis),

- et sans pour autant présenter les problèmes liés à la présence d'une odeur désagréable selon la perception des utilisateurs évitant ainsi la mise en place de solutions techniques coûteuses pour résoudre ce problème de nuisance olfactive.

La perception d'odeur ou des mélanges d'odeurs est bien connue empiriquement. Néanmoins, la connaissance théorique dans ce domaine bien qu'étant en constant progrès se heurte toujours à la difficulté de prévoir pour un composé chimique ou un mélange de composés chimiques:

- la perception même d'une odeur, ou de son « seuil olfactif » qui est la concentration minimale produisant une odeur perceptible par un panel d'individus,
- la détermination du caractère hédonique lorsqu'une odeur est perçue, et
- l'intensité de l'odeur due à ce composé chimique ou de ce mélange de composés chimiques.

Dans ces circonstances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir une composition polymérisable ou réticulable par voie cationique, sous activation thermique, actinique ou par faisceau d'électrons mettant en œuvre des compositions photoamorceurs permettant d'atteindre des réactivités et des vitesses de polymérisation/réticulation aussi élevées que possible, notamment de manière à pouvoir les utiliser dans l'industrie du revêtement tel que dans les encres ou vernis, et sans pour autant présenter les problèmes liés à la présence d'une odeur désagréable selon la perception des utilisateurs (en particulier après polymérisation /réticulation) évitant ainsi la mise en place de solutions techniques coûteuses pour résoudre ce problème de nuisance olfactive.

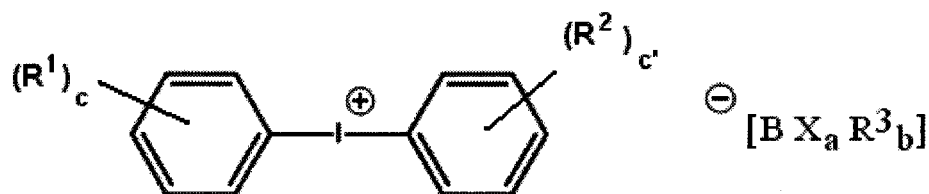
Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de réalisation d'un film ou d'un revêtement sur un support ou un article à partir de la composition selon l'invention.

Le dernier objet de l'invention est de fournir un support ou un objet dont une surface au moins est revêtue d'un film ou d'un revêtement obtenu à partir de la composition polymérisable ou réticulable par voie cationique selon l'invention.

Ces divers objectifs sont atteints par l'invention qui concerne tout d'abord, dans son premier objet, une nouvelle composition R polymérisable et/ou réticulable par voie

cationique, sous activation thermique et/ou actinique et/ou par faisceau d'électrons comprenant :

- 1) au moins un composé organique **D** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique et ne contenant pas d'atome de silicium;
- 2) une quantité catalytique efficace d'une composition **P** photoamorceur cationique comprenant :
 - a) au moins un sel d'iodonium **A** de formule (I)' suivante:



(I)'

10

dans laquelle :

15

- les symboles R^1 et R^2 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone,

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ et $a + b = 4$,
 - c et c' sont des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 5 et de préférence c et c' sont égal à 1,

20

- les symboles X, identiques ou différents, représentent un atome de chlore ou de fluor avec $0 \leq a \leq 3$, ou une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$, et

25

- les symboles R^3 , identiques ou différents, représentent un radical phényle substitué par au moins 2 atomes d'halogène, et de préférence par au moins 2 atomes de fluor, ou au moins un groupement électroattracteur choisi parmi le groupe constitué par: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ et $-C_nF_{2n+1}$, avec n étant un nombre entier de 1 à 20, ou un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que : $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ et $-C_nF_{2n+1}$, avec n étant un nombre entier de 1 à 20,

30

b) au moins un donneur d'hydrogène **B** choisi parmi le groupe constitué par les alcools de Guerbet de formule (II) suivante:



(II)

dans laquelle :

- les symboles R^4 et R^5 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle ayant de 4 à 12 atomes de carbone, et
- avec la condition supplémentaire que le nombre total d'atomes de carbone dudit alcool de Guerbet est de 10 à 20 atomes de carbone, et

c) éventuellement au moins un stabilisant thermique C,

3) éventuellement une quantité efficace d'au moins un photosensibilisateur E,

4) éventuellement au moins un solvant organique F,

5) éventuellement au moins un additif Q, et

6) éventuellement au moins un stabilisant thermique C.

De préférence la composition R polymérisable et/ou réticulable par voie cationique, sous activation thermique et/ou actinique et/ou par faisceau d'électrons comprend :

1) au moins un composé organique D polymérisable et/ou réticulable par voie cationique et ne contenant pas d'atome de silicium;

2) une quantité catalytique efficace d'une composition P photoamorceur cationique comprenant :

a) au moins un sel d'iodonium A de formule (I) suivante:



(I)

dans laquelle :

- les symboles R^1 et R^2 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone,

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ et $a + b = 4$,

- les symboles X, identiques ou différents, représentent un atome de chlore ou de fluor avec $0 \leq a \leq 3$, ou une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$, et

- les symboles R^3 , identiques ou différents, représentent un radical phényle substitué par au moins 2 atomes d'halogène, et de préférence par au moins 2 atomes de fluor, ou au moins un groupement électroattracteur choisi parmi le groupe constitué par: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$,

-(CO)-C_nF_{2n+1}, -O-C_nF_{2n+1} et -C_nF_{2n+1}, avec n étant un nombre entier de 1 à 20, ou un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que : -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -CN, -SO₂-C_nF_{2n+1}, -(CO)-C_nF_{2n+1}, -O-C_nF_{2n+1} et C_nF_{2n+1}, avec n étant un nombre entier de 1 à 20,

b) au moins un donneur d'hydrogène **B** choisi parmi le groupe constitué par les alcools de Guerbet de formule (II) suivante:



(II)

dans laquelle :

- les symboles R⁴ et R⁵ sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle ayant de 4 à 12 atomes de carbone, et
- avec la condition supplémentaire que le nombre total d'atomes de carbone dudit alcool de Guerbet est de 10 à 20 atomes de carbone, et

c) éventuellement au moins un stabilisant thermique **C**,

3) éventuellement une quantité efficace d'au moins un photosensibilisateur **E**,

4) éventuellement au moins un solvant organique **F**,

5) éventuellement au moins un additif **Q**, et

6) éventuellement au moins un stabilisant thermique **C**.

Il est du mérite des inventeurs d'avoir sélectionné une association entre un photoamorceur spécifique qui est un borate d'iodonium ayant pour sa partie cationique au niveau de ses noyaux aromatiques des groupements radicaux alkyles ayant de 10 à 30 atomes de carbone et un donneur d'hydrogène **B** choisi dans une classe spécifique des alcools qui est celle des alcools de Guerbet, de sorte qu'il n'y ait plus de problèmes liés à la présence d'une odeur désagréable perçue par les utilisateurs et évitant ainsi la mise en place de solutions techniques coûteuses pour résoudre ce problème de nuisance olfactive.

Un autre avantage important concerne la meilleure réactivité de cette nouvelle composition photoamorceur comparée aux photoamorces de l'art antérieur permettant ainsi d'augmenter les cadences d'enduction par exemple quand il s'agit de revêtements (verniss).

De plus, l'utilisation de la composition **P** comme photoamorceur cationique présente l'avantage de diminuer la production de composés organiques volatils (COV) lorsqu'elle est utilisée comme photoamorceur cationique.

La composition **P** présente aussi l'avantage d'éliminer le risque inflammable en conférant au mélange un point éclair élevé contrairement aux photoamorceurs borate d'iodonium de l'art antérieur qui sont formulés dans des alcools tels que le méthanol ou l'isopropanol.

5

Dans un mode de réalisation préféré, l'alcool de Guerbet selon l'invention peut aussi jouer le rôle supplémentaire de solvant pour le sel d'iodonium **A** de manière à ce que la composition **P** se présente sous la forme d'un mélange du sel d'iodonium **A** en solution dans le donneur d'hydrogène **B** selon l'invention. L'homme du métier saura ajuster les concentration de chacun des composants et le mode opératoire de manière à obtenir une solution plus ou moins concentrée en sel d'iodonium.

10

De préférence, la composition **P** comprend:

15

a) 1 à 95 parties en poids, de préférence de 20 à 80 parties en poids par rapport au poids total de la composition **P** du ou des sel(s) d'iodonium **A**,

b) 5 à 99 parties en poids, de préférence de 20 à 80 parties en poids par rapport au poids total de la composition **P** d'au moins un donneur d'hydrogène **B** qui est de préférence un alcool de Guerbet, et

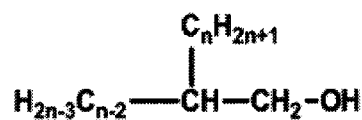
20

c) 0 à 5 parties en poids par rapport au poids total de la composition **P** d'au moins un stabilisant thermique **C**.

Les alcools de Guerbet sont bien connus et sont disponibles commercialement. Ils présentent l'avantage de présenter des points de fusion faibles alors qu'à nombre de carbones équivalent leurs homologues linéaires sont à l'état solide.

25

Selon un mode de réalisation préféré, le donneur d'hydrogène **B** est un alcool de Guerbet qui a pour formule suivante :



(III)

30

dans laquelle n est un nombre entier de 5 à 10 (5, 6, 7, 8, 9 ou 10) et de préférence de 6 à 10.

35

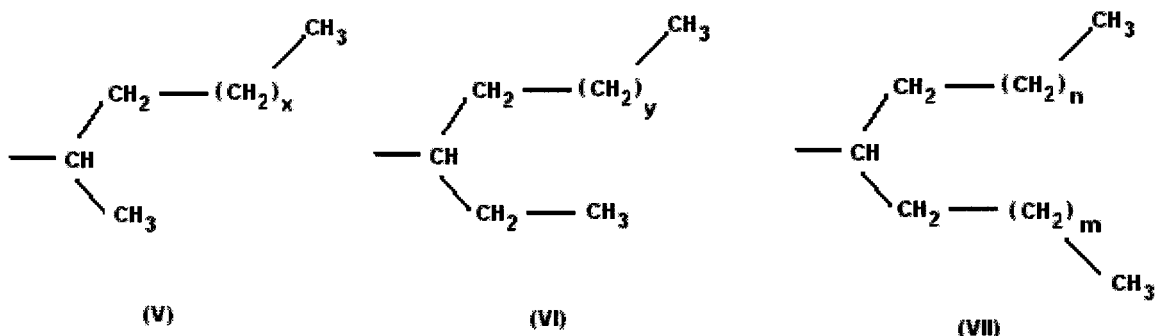
Selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention, le donneur d'hydrogène **B** est choisi parmi le groupe constitué par les alcools de Guerbet suivants : 2-butyl-1-octanol, 2-pentyl-1-nonanol, 2-hexyldécan-1-ol, 2-octyldecan-1-ol, 2-octyldodecan-1-ol et leurs mélanges.

Selon la nomenclature utilisée, on peut citer les alcools de Guerbet suivants qui peuvent être commercialisés pour certains sous forme de 2 ou plusieurs composants en mélange :

- 5 • 2-butyl-1-octanol, n° CAS : 3913-02-8, aussi dénommé: 5-(hydroxyméthyl)undécane; Guerbet C₁₂; Guerbet dodécanol; Isofol[®] 12 ou Jarcol[®] I-12; disponible chez SASOL GERMANY,
- 2-pentyl-1-nonanol, n° CAS : 5333-48-2 ,
- 2-hexyldécane-1-ol, n° CAS : 2425-77-6, Guerbet C₁₆; Guerbet hexadécanol; Guerbitol 16; Isofol[®] 16; ou Jarcol[®] I-16,
- 10 • 2-octyldécane-1-ol, ou l'octyldécane (CAS: 70693-04-8) disponible chez SASOL GERMANY ou que l'on peut trouver en mélange sous l'appellation Jarcol[®] I-18T (mélange des alcools de Guerbet en C₁₆, C₁₈ et C₂₀), et
- 2-octyldodécan-1-ol, n° CAS: 5333-42-6, ou 2-octyl-1-dodécanol Jarcol[®] I-20 (les produits de la gamme Jarcol[®] sont commercialisés par la société Jarchem Inovative
- 15 Ingredient ou disponibles dans les sociétés suivantes : COGNIS (BASF) JAPAN, KAO CORPORATION JAPAN.

De préférence, l'anion du sel d'iodonium A est choisi parmi le groupe constitué par les anions suivants: [B(C₆F₅)₄]⁻, [B(C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻, [B(C₆H₄OCF₃)₄]⁻, [B(C₆H₄CF₃)₄]⁻,
 20 [(C₆F₅)₂B F₂]⁻, [C₆F₅BF₃]⁻ et [B(C₆H₃F₂)₄]⁻ et de préférence dans le sous-groupe constitué par les anions suivants : B(C₆F₅)₄⁻ et [B(C₆H₃(CF₃)₂)₄]⁻.

De préférence, pour la partie cationique du sel d'iodonium A, les symboles R¹ et R² sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle choisi parmi le
 25 groupe constitué par les radicaux suivants:

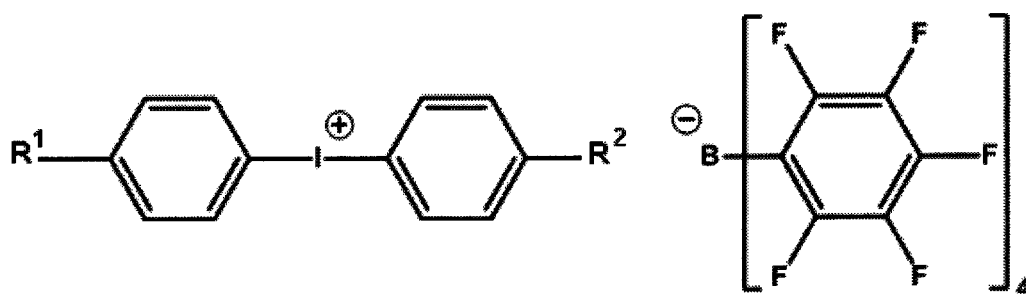


avec :

- x est nombre entier allant de 6 à 16 et de préférence de 6 à 11,
- y est nombre entier allant de 5 à 15 et de préférence de 5 à 10, et
- 30 - n et m sont des nombres entiers identiques ou différents et dont la somme n+m est comprise entre 5 et 15 bornes incluses.

Suivant le mode de préparation utilisé, le sel d'iodonium A peut se présenter sous la forme d'un mélange de sels de structures similaires pour la partie anionique mais de structures variées pour la partie cationique d'alkylphényliodonium dont la chaîne alkyle est linéaire ou ramifiée et composée de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone, encore plus préférentiellement de 10 à 13 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 12 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation préféré, le sel d'iodonium A a la formule (IV) suivante:



10

(IV)

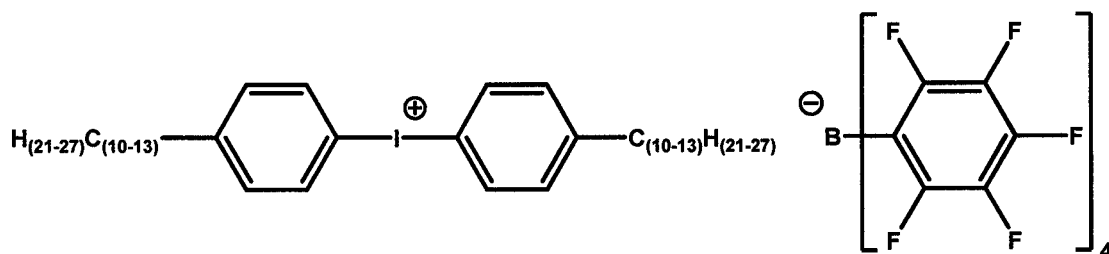
dans laquelle :

- les symboles R¹ et R² sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone.

15

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré, les sels d'iodonium A sont choisis parmi les structures suivantes :

20



25

Le sel d'iodonium A faisant l'objet de la présente invention peut être préparé par réaction d'échange entre un sel de l'entité cationique (halogénure tel que par exemple chlorure, iodure) avec un sel de métal alcalin de l'entité anionique (sodium, lithium, ou potassium). Les conditions opératoires (quantités respectives des réactifs, choix des solvants, durée, température, agitation) sont à la portée de l'homme de l'art; celles-ci

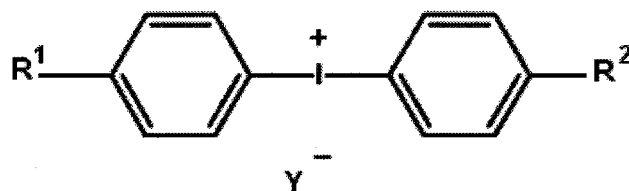
doivent permettre de récupérer le borate d'onium recherché sous forme solide par filtration du précipité formé ou sous forme huileuse par extraction à l'aide d'un solvant approprié. Les modes opératoires de synthèse des iodures des entités cationiques sus-visées, sont connus en soi. A ce sujet, on se reportera notamment au brevet EP-0 562 897. Les modes opératoires de synthèse des sels de métal alcalin de l'entité anionique borate, sont également connus en soi ; notamment par exemple, dans le brevet EP-0 562 897.

De manière avantageuse, on peut préparer la composition P selon l'invention par le procédé comprenant les étapes suivantes:

a) on prépare des sels précurseurs de formule (VIII) et (IX) suivantes:



(VIII)



(IX)

formules dans lesquelles :

- les symboles R¹ et R² sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone,
- a et b sont des nombres entiers tels que 0 ≤ a ≤ 3, 1 ≤ b ≤ 4 et a + b = 4,
- les symboles X, identiques ou différents, représentent :
 - un atome de chlore ou de fluor avec 0 ≤ a ≤ 3, ou
 - une fonction OH avec 0 ≤ a ≤ 2, et
- les symboles R³, identiques ou différents, représentent:
 - un radical phényle substitué par :
 - au moins 2 atomes d'halogène, et de préférence par au moins 2 atomes de fluor, ou
 - au moins un groupement électroattracteur choisi parmi le groupe constitué par: -CF₃, -OCF₃, -NO₂, -CN, -SO₂-C_nF_{2n+}, -(CO)-C_nF_{2n+1}, -O-C_nF_{2n+1} et C_nF_{2n+1}, avec n étant un nombre entier de 1 à 20, ou
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome

d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que : $-\text{CF}_3$, $-\text{OCF}_3$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-(\text{CO})-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, $-\text{O}-\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ et $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, avec n étant un nombre entier de 1 à 20,

5 - le symbole Z^+ est un cation d'un atome ou d'un groupement d'atomes et de préférence le symbole Z^+ est Na^+ , Li^+ ou K^+ , et
 - le symbole Y^- est un anion d'un atome ou un groupement d'atomes et de préférence Y^- est l'anion bromure (Br^-) ou iodure (I^-),

b) on prépare un mélange n° 1 constitué d'un sel précurseur de formule (VIII) et d'eau et un mélange n° 2 constitué d'au moins un sel précurseur de formule (IX) et
 10 d'au moins un alcool de Guerbet selon l'invention et tel que décrit ci-dessus,

c) dans un réacteur sous agitation et éventuellement sous reflux, on place le mélange n° 1 ou le mélange n° 2, et de préférence on élève et maintient la température du réacteur dans un intervalle compris entre 30 et 80°C et encore plus
 15 préférentiellement dans un intervalle compris entre 50 et 80°C

d) puis on ajoute sous agitation soit le mélange n° 1 lorsqu'à l'étape c) le mélange n° 2 est présent dans le réacteur, soit le mélange n° 2 lorsqu'à l'étape c) le mélange n° 1 est présent dans le réacteur, et de préférence on maintient la température du réacteur dans un intervalle compris entre 30 et 80°C et encore plus
 20 préférentiellement dans un intervalle compris entre 50 et 80°C,

e) lorsque la réaction est terminée, on refroidit éventuellement le réacteur et on sépare la phase organique de la phase aqueuse,

f) éventuellement on lave la phase organique à l'aide d'eau,

g) éventuellement on dévolatilise la phase organique, et

h) on récupère la phase organique qui est la composition P à laquelle on ajoute
 25 éventuellement au moins un stabilisant thermique C.

Comme exemples de sels précurseurs (VIII) on peut citer les sels suivants:

triphénylméthylum tétrakis(pentafluorophényl)borate (n°CAS : 136040-19-2), lithium tétrakis(pentafluorophényl)borate de lithium (dans sa forme complexifiée avec un ligand
 30 éthyl éther, n°CAS : 155543-02-5, tétrakis(pentafluorophényl)borate de sodium (n°CAS : 149213-65-0) et le tétrakis(pentafluorophényl)borate de potassium (n°CAS : 89171-23-3) qui sont des composés bien connus et disponibles commercialement. Les sels précurseurs de formule (VIII) préférés sont le tétrakis(pentafluorophényl)borate de sodium (n°CAS : 149213-65-0) et le tétrakis(pentafluorophényl)borate de potassium
 35 (n°CAS : 89171-23-3).

Les sels précurseurs de formule (IX) sont des composé bien connus et peuvent être préparés selon le protocole décrit dans la demande de brevet EP-2428501-A1. Ces sels

précurseurs de formule **(IX)** peuvent se présenter sous la forme de mélange de deux ou trois composés ou plus.

5 Selon un mode de réalisation préféré, à l'étape b) du procédé selon l'invention on effectue la préparation sous agitation du mélange n° 2 constitué d'au moins un sel précurseur de formule **(IX)** et d'au moins un alcool de Guerbet dans un réacteur à une température comprise entre 40 et 85°C et encore plus préférentiellement entre 50 et 80°C, puis à l'étape c) on maintient la température et à l'étape d) le mélange n°1 est à ajouté au mélange n°2 en maintenant la température du réacteur entre 40 et 85°C et 10 encore plus préférentiellement entre 50 et 80°C.

Dans un mode de réalisation préféré, l'alcool de Guerbet selon l'invention peut aussi jouer le rôle supplémentaire de solvant pour le sel d'iodonium **A** de manière à ce que la composition **P** se présente sous la forme d'un mélange du sel d'iodonium **A** en 15 solution dans le donneur d'hydrogène **B** selon l'invention. L'homme du métier saura ajuster les concentration de chacun des composants de manière à obtenir une solution plus ou moins concentrée d'au moins un sel précurseur de formule **(IX)** et d'au moins un alcool de Guerbet.

20 Un ou plusieurs stabilisants thermique **C** peut (peuvent) être present(s) dans la composition **P** selon l'invention ou dans une composition à polymériser et/ou à réticuler et dans laquelle la composition **P** est présente et est utilisée comme photoamorceur cationique. Des exemples de stabilisants thermique **C** sont décrits dans l'article de J. F. Rabek, "Photostabilization of Polymers; Principles and Applications", Elsevier Applied 25 Science, NY, 1990 ou dans la référence "Plastics Additives Handbook", 5th edition, édité par H. Zweifel, Hanser Publishers, 2001.

Selon un mode préféré de l'invention le stabilisant thermique **C** est choisi parmi le groupe constitué par: une amine, un composé dont la structure chimique comprend un 30 groupement stériquement encombré et une fonction nitroxyle, un composé dont la structure chimique comprend un groupement stériquement encombré et une fonction phénol, un composé organique phosphoré et leurs combinaisons.

Comme exemples plus spécifiques, on peut citer :

- 35
- des phosphites organiques et des phosphonites, comme les composés suivants : triphényl phosphite, diphenylalkyl phosphites, phényldialkyl phosphites, tri-(nonylphényl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadécyl phosphite, di-stéaryl-pentaérythritol diphosphite, tris-(2,4-di-tert-

butylphényl) phosphite, di-isodécylpentaérythritol diphosphite, di-(2,4-di-tert-butylphényl) pentaérythritol diphosphite, tristéarylsorbitol triphosphite et tétrakis-(2,4-di-tert-butylphényl)-4,4'-biphényldiphosphonite ;

- 5
- des exemples de composés organiques phosphorés sont décrits dans le brevet US-6,444,733, des composés phosphorés comprenant du soufre comme par exemple les composés suivants :
 trisméthylthiophosphite, triséthylthiophosphite, trispropylthiophosphite, trispentylthiophosphite, trishexylthiophosphite, trisheptylthiophosphite,
 10 trioctylthiophosphite, trisonylthiophosphite, trislaurylthiophosphite, trisphénylthiophosphite, trisbenzylthiophosphite, bispropiothiométhylphosphite, bispropiothiononylphosphite, bisnonylthiométhylphosphite, bisnonylthiobutylphosphite, méthyléthylthiobutylphosphite, méthyléthylthiopropiophosphite,
 15 méthylnonylthiobutylphosphite, méthylnonylthiolaurylphosphite, and pentylnonylthiolaurylphosphite; ou
 - des composés comprenant un groupement stériquement encombré et une fonction nitroxy sont par exemple décrits dans les brevets US-6,337,426 ou US-5,254,760.
 - 20 • des amines comprenant des groupements stériquement encombrés comme par exemple les composés suivants : bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl) sébacate, bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl) sébacate, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl malonic acid bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)ester, le produit de condensation entre
 25 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et l'acide succinique, le produit de condensation entre la N,N'-(2,2,6,6-tétraméthylpiperidyl)-hexaméthylènediamine et 4-tert-octyl-amino-2,6-dichloro-s-triazine, tris-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-nitrioltriacétate, tétrakis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-1,2,3,4-
 30 butanetétracarboxylate, and 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis-(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone). Des exemples de stabilisants amines comportant des groupements stériquement encombrés et leur mise en œuvre se trouve dans les documents EP-162524, EP-920483 ou EP-263561.
- 35

En général, la quantité ajoutée en stabilisant varie suivant sa nature. A titre indicatif, des quantités comprises entre 1 et 3000 ppm sont fréquentes lorsqu'il s'agit d'amines stériquement encombrées.

Par « quantité catalytique efficace » ou « quantité efficace », on entend selon l'invention la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation et/ou la réticulation. Suivant les concentration en sel d'iodonium **A** dans la composition **P**, cette quantité sera ajustée de manière à ajouter une quantité comprise entre 0,01 et 20 parties en poids de sel d'iodonium **A**, le plus souvent entre 0,05 et 8 parties en poids pour polymériser et/ou réticuler 100 parties en poids du composé organosilicié **D** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique.

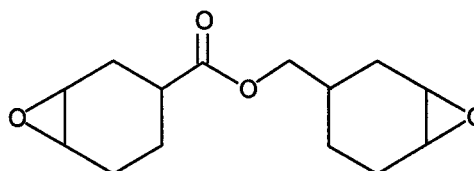
Dans un mode préféré de réalisation, le composé **D** est de nature organique et porteur de groupements organofonctionnels appartenant à au moins l'une des espèces suivantes :

- $\alpha 1.1$ les époxydes cycloaliphatiques,
- $\alpha 1.2$ les époxydes non cycloaliphatiques,
- $\alpha 2$ les alcényl-éthers, linéaires ou cycliques,
- $\alpha 3$ les polyols, et
- $\alpha 4$ les oxétanes.

Comme exemples de composés **D** on peut citer :

$\alpha 1.1$ les époxydes cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

- les époxydes du type 3,4-époxydicyclohexylméthyl-3',4'-époxydicyclohexane carboxylate :



- le bis(3,4-époxydicyclohexyl)adipate;
- le 3,4,2-méthylcyclohexilméthyl-3,4-époxy-2-méthylcyclohexanecarboxylate
- le bis(3,4-époxy-6-méthylcyclohexilméthyl)adipate, ou
- ceux cités dans le brevet US-3 117 099,

$\alpha 1.2$ les époxydes non cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux ;

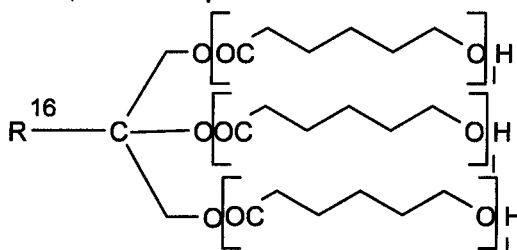
- les époxydes du type de ceux résultant de la condensation de bisphénol A et d'épichlorhydrine, l'éther di- ou triglycidique du bisphénol A alcoylé, ou ceux décrits dans le brevet US-3 018 262,
- les époxydes d'alpha-oléfinés, époxyde NOVOLAC, huile de soja et de lin époxydée, polybutadiène époxydé, et plus généralement un polymère diénique époxydé et monohydroxylé, saturé ou insaturé, décrit dans la demande de brevet WO-A-96/11215,

α_2 les alcényl-éthers, linéaires ou cycliques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

- les vinyl-éthers, en particulier l'éther de triéthylène glycol divinyle, les éthers vinyliques cycliques ou les tétramères et/ou dimères d'acroléines
- les propényl-éthers,
- et les butényl-éthers étant, plus spécialement préférés,

5

α_3 les polyols : pris à eux seuls ou en mélange entre eux, et de préférence le composé de formule ci dessous, l étant supérieur à 1 et inférieur à 100 :



dans laquelle R^{16} est un radical alkyl linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} , et

10 α_4 les bis-oxétannes : tels que ceux décrits dans le brevet US 5 721 020.

On peut aussi envisager des composé D contenant un groupe époxy (oxiranne) et un groupe oxétanne. De tels composés sont décrits dans la demande de brevet DE-196 47 848-A1. Comme exemple spécifique on peut citer : le 3-((oxiranylméthoxy)méthyl)-oxétanne ou le 3-alkyl-((oxiranylméthoxy)-méthyl)-oxétanne dans lequel le groupe alkyle contient de 1 à 8 atomes de carbone.

15

Il y a de nombreux produits commerciaux notamment dans la catégorie des résines époxy tels que : l'oxyde d'octadécylène, l'épichlorohydrine, l'oxyde de styrène, l'oxyde de vinylcyclohexène, le glycidol, le méthacrylate de glycidyle, l'éther diglycidyle de bisphénol A (par exemple ceux disponibles sous le nom commercial "Epon 828", "Epon 825", "Epon 1004" ou "Epon 1010" de la société Shell Chemical Co., "DER-331", "DER-332", et "DER-334", de la société Dow Chemical Co.), le dioxyde de vinylcyclohexène (par exemple "ERL-4206" de la société Union Carbide Corp.), le 3,4-époxy-cyclohexylméthyl-3,4-époxy-cyclohexène carboxylate (tel que "ERL-4221", "CYRACURE UVR 6110" ou UVR 6105" de la société Union Carbide Corp.), le 3,4-époxy-6-méthylcyclohexylméthyl-3,4-époxy-6-méthylcyclohexène carboxylate (tel que "ERL-4201" de la société Union Carbide Corp.), le bis(3,4-époxy-6-méthylcyclohexylméthyl) adipate (tel que "ERL-4289" de la société Union Carbide Corp.), le bis(2,3-époxy-cyclopentyl) éther (tel que "ERL-0400" de la société Union Carbide Corp.), un aliphatique époxy dérivé du polypropylène glycol (tel que "ERL-4050" et "ERL-4052" de la société Union Carbide Corp.), un polybutadiène époxydé (tel que "Oxiron 2001" de la société FMC Corp.), les résines époxy retardateur de flamme (tel que "DER-580", une résine époxy de type bisphénol

30

bromé de la société Dow Chemical Co.), 1,4-butanediol diglycidyl éther dérivé du phénolformaldéhyde novolak (tel que "DEN-431" et "DEN-438" de la société Dow Chemical Co), le bis(3,4-époxy cyclohexyl) adipate (tel que "ERL-4299" ou "UVR-6128", de la société Union Carbide Corp.), le 2-(3,4-époxy cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-époxy) cyclohexane-métadioxane (tel que "ERL-4234" de la société Union Carbide Corp.), le vinylcyclohexène monoxide 1,2-époxyhexadécane (tel que "UVR-6216" de la société Union Carbide Corp.), un alkyl glycidyl éther tels qu'un alkyl en C₈-C₁₀ glycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 7" de la société Shell Chemical Co.), un alkyl en C₁₂-C₁₄ glycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 8" de la société Shell Chemical Co.), un butyl glycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 61" de la société Shell Chemical Co.), un crésyl glycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 62" de la société Shell Chemical Co.), le p-terbutylphényl glycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 65" de la société Shell Chemical Co.), un diglycidyl éther du néopentyl glycol (tel que "HELOXY Modifier 68" de la société Shell Chemical Co.), un diglycidyl éther du cyclohexanediméthanol (tel que "HELOXY Modifier 107" de la société Shell Chemical Co.), le triméthylol éthane triglycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 44" de la société Shell Chemical Co.), le triméthylol propane triglycidyl éther (tel que "HELOXY Modifier 48" de la société Shell Chemical Co.), un polyglycidyl éther d'un polyol aliphatique (tel que "HELOXY Modifier 84" de la société Shell Chemical Co.), un polyglycol diépoxyde (tel que "HELOXY Modifier 32" de la société Shell Chemical Co.), les bisphénol F époxydes (tel que "EPN-1138" or "GY-281" de la société Ciba-Geigy Corp.) et le 9,9-bis[4-(2,3-époxypropoxy)-phényl]fluorènone (tel que "Epon 1079" de la société Shell Chemical Co.).

Le monomère, oligomère ou polymère H à groupements organofonctionnels d'espèce acrylate possède par exemple des fonctions acrylates époxydés, acrylo-glycéro-polyester, acrylates multifonctionnels, acrylo-uréthanes, acrylo-polyéthers, polyester insaturé, acrylo-polyesters ou acrylo-acryliques.

Ces espèces acryliques, éventuellement en mélange, sont choisies de préférence parmi les espèces suivantes: triacrylate de triméthylolpropane, diacrylate de tripropylèneglycol, glycidylpropyl triacrylate, pentaérythritol triacrylate, triméthylolpropane éthoxylatétriacrylate, Bisphénol-A éthoxylate diacrylate, tripropylèneglycol diacrylate, triéthylèneglycol diacrylate, tétraéthylèneglycoldiacrylate, polyéthers acrylates, polyesters acrylates (par exemple le produit Ebecryl 810 de la société Cytec), et époxy acrylates (par exemple le produit Ebecryl[®] 600 de la société Cytec).

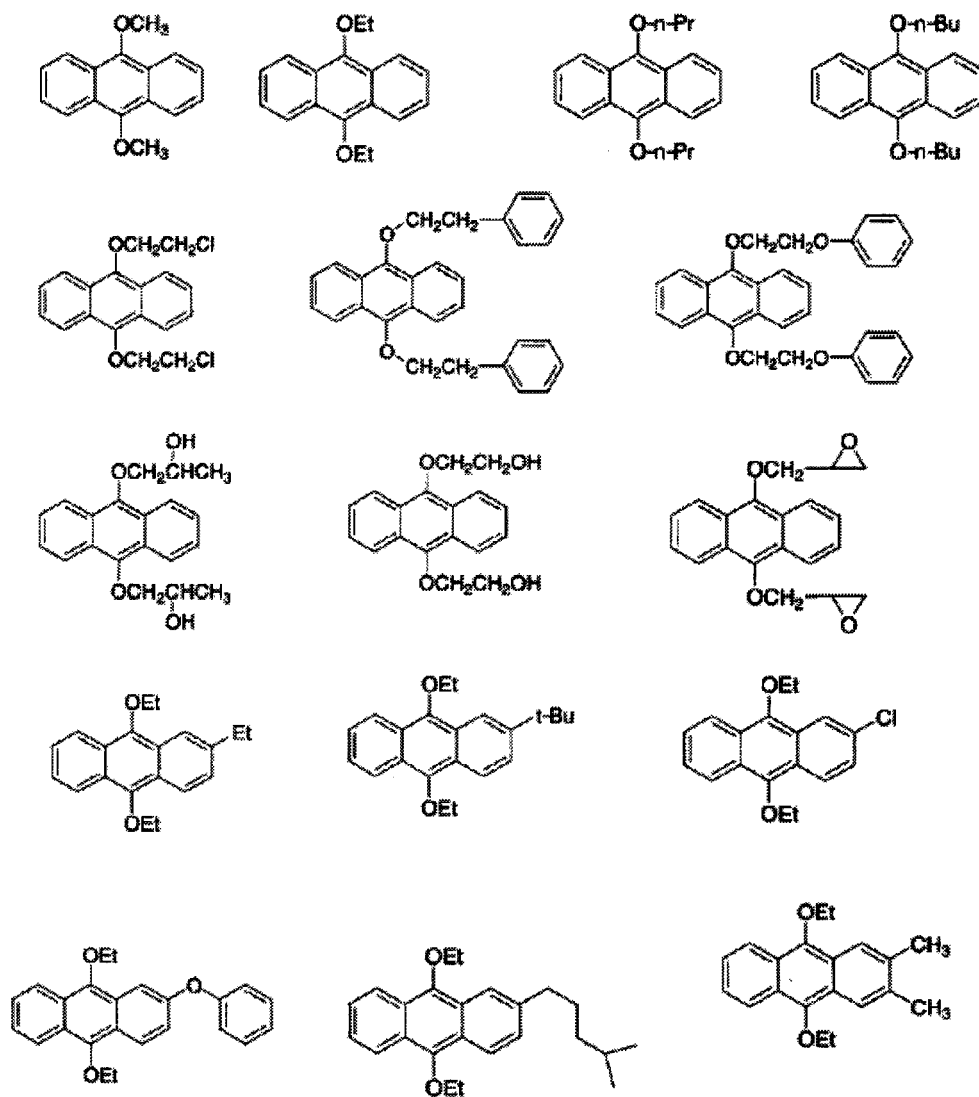
Il est rappelé que, dans le présent mémoire, l'expression "acrylique" englobe des composés comprenant la fonction de type $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CO})-\text{O}-$ ou de type $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CO})-\text{O}-$.

5 Le photosensibilisateur E est choisi parmi les molécules qui absorbent des longueurs d'ondes différentes de celles absorbées par le photoamorceur afin de permettent ainsi d'étendre leur sensibilité spectrale. Son mode d'action est plus communément connu sous l'expression « photosensibilisation » qui consiste en un transfert d'énergie du photosensibilisateur excité vers le photoamorceur. Ainsi le
10 photosensibilisateur augmente la fraction de lumière absorbée par l'amorceur et donc le rendement en photolyse. Ainsi, une plus grande quantité d'espèces réactives est générée et par conséquent la polymérisation est plus rapide. Il existe un grand nombre de photosensibilisateurs bien connus de l'homme du métier. De préférence, le choix du photosensibilisateur se fera en fonction des critères suivants :

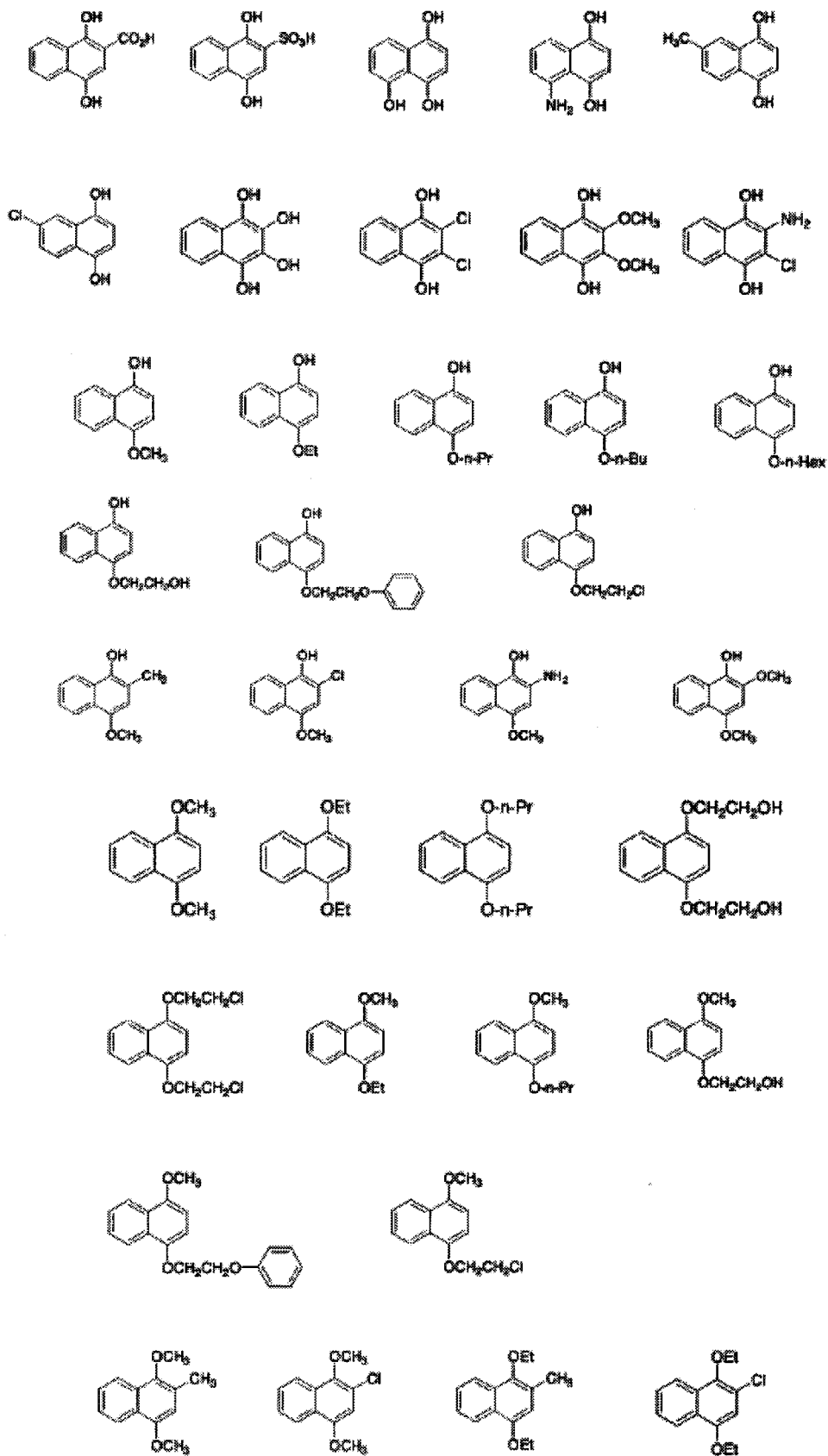
- 15
- L'énergie de son état excité est supérieure à celle du photoamorceur,
 - son spectre d'absorption est dans une région où les charges et les pigments n'absorbent pas, et
 - il est inerte chimiquement.

20 Comme exemple de photosensibilisateurs E, on peut citer : l'anthracène, le pyrène, la phénothiazine, la cétone de Michler, les xanthonnes, les thioxanthonnes, la benzophénone, l'acétophénone, les dérivés du carbazole, la fluorénone, l'antraquinone, la camphorquinone ou les oxydes d'acylphosphine.

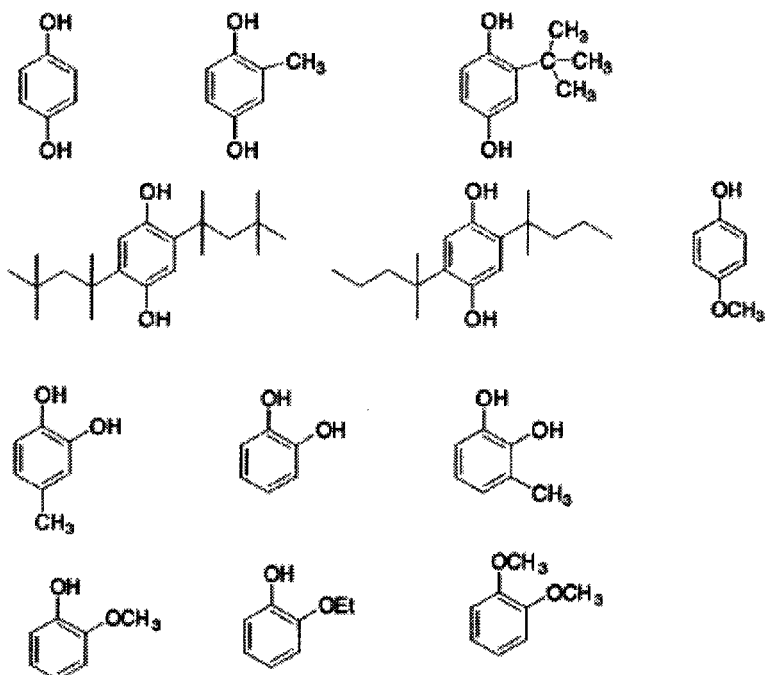
- 25 En particulier, le photosensibilisateur E peut aussi être choisi :
- parmi les diéther-anthracènes de formules suivantes :



- parmi les diéther-naphtalènes de formules suivantes :



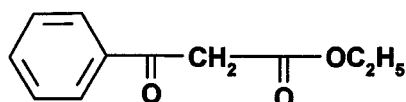
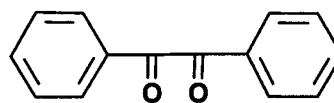
- ou parmi les diéther-benzènes de formules suivantes :



Ces photosensibilisateurs sont décrits notamment dans le document WO-A-
 5 2006/073021. On peut aussi citer les photosensibilisateurs hydrocarbonés aromatiques à
 un ou plusieurs noyaux aromatiques substitués ou non, ayant une absorption résiduelle
 de la lumière comprise entre 200 et 500 nm tels que ceux de formules (IV) à (XI) et (XIII)
 à (XXII) décrites de la page 8 à 15 du document WO-A-00/19966 ou bien encore à au
 moins l'une des benzophénones décrites page 4 ligne 33 à page 7 ligne 12, et page 8
 10 ligne 9 ligne 13 du document WO-A-99/05181. A titre d'exemple, on peut citer les
 composés suivants :

- | | |
|---|------------------------|
| 4,4'diméthoxybenzoïne ; | phénanthrènequinone ; |
| 2-éthylantraquinone ; | 2-méthylantraquinone ; |
| 1,8-dihydroxyantraquinone ; | dibenzoylpéroxyde ; |
| 15 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone ; | benzoïne ; |
| 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone ; | benzaldéhyde ; |
| 4-(2-hydroxyéthoxy)phényl-(2-hydroxy-2-méthylpropyl) cétone ; | |

benzoylacétone;



2-isopropylthioxanthone

1-chloro-4-propoxythioxanthone

4-isopropylthioxanthone
La camphorquinone

2-4 diéthyl thioxanthone
et leur mélange.

D'autres photosensibilisateurs sont utilisables. Notamment, on peut utiliser les
5 photosensibilisateurs décrits dans les documents US 4,939,069; US 4,278,751 et
US 4,147,552.

On peut aussi citer les photosensibilisateurs cités dans la demande de brevet WO-
2005 070989 tels que:

- 10
- dans la famille des thioxanthonnes: thioxanthone, 2-isopropylthioxanthone, 2-chlorothioxanthone, 2-dodécylthio-xanthone, 2, 4-diéthylthioxanthone, 2, 4-diméthylthioxanthone, 1-méthoxycarbonylthioxanthone, 2-éthoxycarbonylthioxanthone, 3- (2-méthoxyéthoxycarbonyl)-thioxanthone, 4-butoxy-carbonylthioxanthone, 3-butoxycarbonyl-7-méthylthioxanthone, 1-chloro-15 4-propoxy-thio-xanthone, 1-cyano-3-chlorothioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-chlorothioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-éthoxythioxanthone, 1-éthoxycarbonyl-3-aminothioxanthone, 1-éthoxy-carbonyl- 3-phénylsulfurylthioxanthone, 3, 4-di [2- (2-méthoxyéthoxy) éthoxycarbonyl] thiox-anthone, 1-éthoxycarbonyl-3- (1-méthyl-1-morpholinoéthyl)-thioxanthone, 2-méthyl-6-di-méthoxyméthylthioxanthone, 2-méthyl-6- (1,1-diméthoxybenzyl)-thioxanthone, 2-morpholinométhylthioxanthone, 2-méthyl-6-morpholinométhylthioxanthone, N-allylthioxanthone-3,4-dicarboximide, N-octylthioxanthone-3, 4-dicarboximide, N- (1,1,3, 3-tétraméthylbutyl)-thioxanthone-3, 4-dicarboximide, 1-phénoxythioxanthone, 6-éthoxycarbonyl-2-méthoxythioxanthone, 6-éthoxy-carbonyl-2-méthylthioxanthone, 1, 3-diméthyl-2-25 hydroxy-9H-thiox-anthen-9-one-2-éthylhexyl éther, thioxanthone-2-polyéthylène glycol ester, chlorure de 2-hydroxy-3- (3, 4-diméthyl-9-oxo-9H-thio-xanthon-2-yloxy)-N, N, N-triméthyl-1-propanaminium ;
 - dans la famille des benzophénones: benzophénone, 4-phénylbenzophénone, 4-méthoxybenzophénone, 4,4'- dimethoxy-benzophénone, 4,4'-30 diméthylbenzophénone, 4, 4'-dichlorobenzophénone, 4,4'-di-méthyl-aminobenzophénone, 4,4'-diéthylaminobenzophénone, 4-méthylbenzophénone, 2,4,6-triméthylbenzophénone, 4-(4-méthylthiophényl)-benzophenone, 3,3'-diméthyl-4-méthoxybenzophénone, méthyl-2-benzoyl benzoate, 4-(2-hydroxyéthylthio)-benzophénone, 4-(4-tolylthio)benzophénone, chlorure de 4-benzoyl-N,N,N-triméthylbenzèneméthanaminium, chlorure de 2-hydroxy-3-(4-benzoylphénoxy)-N,N,N-triméthyl-1-propanaminium monohydrate, 4-(13-acryloyl-1, 4,7,10,13-pentaoxadécyl)-benzophénone, chlorure de 4-benzoyl-N,N-diméthyl-N-[2-(1-oxo-2-propényl)oxy]éthylbenzèneméthanaminium;
- 35

- 5

10

15

20
 - 5

10

15

20
- dans la famille des 3-acylcoumarins : 3-benzoylcoumarin, 3-benzoyl-7-méthoxycoumarin, 3-benzoyl-5,7-di(prop-oxy)coumarin, 3-benzoyl-6,8-dichlorocoumarin, 3-benzoyl-6-chlorocoumarin, 3,3'-carbonyl- bis[5,7-di-(propoxy) coumarin], 3,3'-carbonyl-bis(7-méthoxycoumarin), 3,3'-carbonyl-bis (7-di-éthyl-aminocoumarin), 3-isobutyroylcoumarin, 3-benzoyl-5,7-diméthoxycoumarin, 3-benzoyl-5,7-diéthoxycoumarin, 3-benzoyl-5,7-dibutoxy-coumarin, 3-benzoyl-5,7-di (méthoxyéthoxy) -coumarin, 3-benzoyl-5,7-di(allyloxy)coumarin, 3-benzoyl-7-diméthylaminocoumarin, 3-benzo-yl-7-diéthylaminocoumarin, 3-isobutyroyl-7-diméthylaminocoumarin, 5,7-diméthoxy-3- (1-naphthoyl)coumarin, 5,7-diméthoxy-3-(1-naphthoyl)coumarin, 3-benzoylbenzo- [f]-coumarin, 7-diéthylamino-3-thiénoylcoumarin, 3-(4-cyanobenzoyl)-5,7-diméthoxycoumarin;
- dans la famille des 3-(aroylméthylène)-thiazolines : 3-méthyl-2-benzoylméthylène-5-naphthothiazoline, 3-méthyl-2-benzoylméthylène-benzo-thiazoline, 3-éthyl-2-propionylméthylène-p-naphthothiazoline ;
- ou dans la famille des cétones: acétophénone, 3-éthoxyacétophénone, 4-phénylacétophen-one, benzyl-2-acétyl-naphthalène, 2-naphthaldéhide, 9,10-anthraquinone, 9-fluorenone, di-benzosubérone, xanthone, 2,5-bis(4-diéthylaminobenzylidene)cyclopentanone, α -(para-di-méthyl-aminobenzylidène) cétones, tels que 2-(4-diméthylaminobenzylidene)-indan-1-one ou 3-(4-diméthylamino-phényl)-1-indan-5-yl-propénone, 2-benzoyl-3- (4-diméthylaminophényl)-2- propène-nitrile, 3-phénylthiophthalimide, N-méthyl-3, 5-di(éthylthio) phthalimide et N-méthyl-3,5-di(éthylthio)phthalimide.

25 D'autres exemples de photosensibilisateur sont décrits dans le brevet U. S. n° 6,025, 406. Le photosensibilisateur lorsqu'il est présent dans la composition est ajouté à hauteur de 0,05 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition à polymériser/réticuler et de préférence entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids total de la composition à polymériser/réticuler.

30 Comme exemple d'additif Q, on peut citer des modulateurs d'adhérence (résines ou polymères linéaires silicones portant des fonctions vinyle, époxy, vinyléther, hydroxyle,...), des pigments, des charges minérales telles que notamment des fibres synthétiques (polymères) ou naturelles broyées, du carbonate de calcium, du talc, de l'argile, du dioxyde de titane, de la silice de précipitation ou de combustion; de colorants solubles;

35 d'inhibiteurs d'oxydation et de corrosion ; d'agents fongicides, bactéricides, anti-microbiens ; et/ou de tout autre matériau n'interférant pas avec l'activité catalytique de

l'amorceur et n'absorbant pas dans la gamme de longueur d'onde choisie pour la photoactivation.

5 La composition R polymérisable et/ou réticulable par voie cationique est utilisable telle quelle ou en solution dans un solvant organique F. Elle est utile en couche mince dans le domaine des revêtements, les peintures, ainsi qu'en couche épaisse pour l'encapsulation de composants électriques et électroniques, les revêtements pour textiles, et les encres.

10 Lorsqu'il s'agit d'encres, la composition R peut en outre comprendre de l'eau de manière à contrôler la viscosité. Aussi des pigments et/ou des colorants peuvent être incorporés dans la composition R pour produire des encres à base aqueuse ayant une excellente rhéologie, appropriées pour une large gamme d'applications d'impression allant des encres pour jet d'encres à des encres pâteuses à viscosité plus élevée. Dans
15 l'applications des encres, on peut aussi ajouter des adjuvants bien connus de l'homme du métier tels que les tensio-actifs, des agents d'unisson, agents mouillants, dispersants, agents antimoussants,...

20 L'expression sous « activation actinique » signifie que la composition est activée par un rayonnement ayant une plage de longueur d'onde d'environ 190 nm à environ 400 nm. Un rayonnement actinique de ce type peut-être obtenu à partir de nombreuses sources, par exemple, des lampes à arc de mercure, des lampes à arc de xénon, des lampes fluorescentes ou des sources de laser monochromatiques.

25 Selon un mode de réalisation particulier, l'opération de réticulation est réalisée par un rayonnement U.V. de longueur d'onde de l'ordre de 200 à 400 nanomètres. La durée d'irradiation peut être courte et elle est généralement inférieure à 1 seconde et est de l'ordre de quelques centièmes de seconde pour les faibles épaisseurs de revêtement. La réticulation obtenue est excellente même en l'absence de tout chauffage. Bien entendu
30 un chauffage entre 25 et 200°C n'est pas exclu de l'invention. Bien entendu, on peut régler le temps de durcissement notamment, par le nombre de lampes U.V. utilisées, par la durée d'exposition aux U.V. et par la distance entre la composition et la lampe U.V. Les compositions R selon l'invention et sans solvant, c'est-à-dire non diluées, sont appliquées à l'aide de dispositifs aptes à déposer, d'une façon uniforme, de faibles quantités de
35 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 trouve la composition, 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 support, par exemple un support papier, les quantités désirées de composition 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. Les quantités de compositions déposées sur les supports sont variables et s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m² de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés antiadhérentes recherchées. Elles sont plus souvent comprises entre 0,5 et 1,5 g/m² pour des supports non poreux.

La composition R polymérisable et/ou réticulable par voie cationique de l'invention peut également être utilisée en couche plus épaisse (> 5 micromètres), comme vernis de tropicalisation ("comformal coating"), vernis dont le rôle est d'isoler électriquement les composants et les circuits d'un assemblage, ainsi que de les maintenir à l'abri de l'environnement extérieur et des facteurs mécaniques pouvant compromettre la performance de l'ensemble. Ladite composition peut alors être appliquée par pulvérisation ou par trempage, ou encore par brossage; les épaisseurs des revêtements ainsi formés dépendent du mode d'application choisi et varient le plus souvent de 5 micromètres à quelques dixièmes de millimètre; une étape de polymérisation ultérieure peut dans certains cas être nécessaire; celle-ci peut être accomplie par un traitement thermique.

L'invention concerne aussi un procédé de réalisation d'un film ou d'un revêtement dur, comprenant les étapes suivantes :

1. on prépare une composition R polymérisable et/ou réticulable par voie cationique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
2. on applique le mélange obtenu sur un support; et
3. on fait durcir la composition par polymérisation et/ou réticulation en un film ou revêtement par voie thermique ou actinique.

La présente invention a également pour objet un film ou revêtement obtenu à partir de la réticulation de la composition R selon l'invention et telle que définie ci-dessus par voie thermique ou actinique. Un autre objet de l'invention consiste en un article dont une surface au moins est revêtue d'un film ou d'un revêtement obtenu selon le procédé selon l'invention et tel que défini ci-dessus. Il s'agira par exemple d'articles (feuilles par exemple) constitués d'un matériau solide (métal, verre, matière plastique, papier ...) dont une surface au moins est revêtue de la composition R ci-dessus décrite et réticulée par voie thermique ou actinique. Un autre objet de l'invention consiste en une encres d'impression préparée à partir de la composition R selon l'invention et telle que décrite ci-dessus.

Enfin, le dernier objet de l'invention consiste en un support ou objet dont une surface au moins est revêtue d'un film ou d'un revêtement selon l'invention et tel que défini ci-dessus.

Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif. Ils permettront notamment de mieux comprendre l'invention, de faire ressortir tous ses avantages et d'entrevoir quelques unes de ses variantes de réalisation.

5

EXEMPLES

1) Synthèse du photoamorceur $[(C_{12}H_{25})-Ph-I-Ph(C_{12}H_{25})]^+ ; B[C_6F_5]_4^-$ et préparation d'une composition utile comme photoamorceur cationique selon l'invention

Dans un ballon de 1 litre équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, on charge le dodécylbenzène (100 g; 0,45mole), l'iodate de potassium (43,5g ;0,203 mole), l'acide acétique (199,6g) et l'anhydride acétique (59,5g). Le mélange est agité et refroidi dans un bain de glace à 0°C. On charge un mélange d'acide sulfurique (59,8g) et d'acide acétique (39,86g) dans l'ampoule de coulée. on ajoute en 25 minutes ce mélange à la masse réactionnelle. On laisse ensuite revenir le mélange à température ambiante (20°C), puis on laisse 18 heures sous agitation à température ambiante. On ajoute ensuite de l'eau (750ml) puis on extrait la masse réactionnelle par trois fractions d'éther (3x350ml). Les phases étherées sont rassemblées puis évaporées sous pression réduite. Le concentrat est repris par une solution saturée de chlorure de sodium (540ml), puis le mélange est refroidi dans un bain de glace pendant deux heures. On récupère le produit par filtration sur verre fritté n°4. Le solide est ensuite recristallisé deux fois dans l'acétone et on récupère le chlorure de bisdodécylphényliodonium par filtration. On prélève 13,05g du composé précédent et 14,36g de tétrakis(pentafluorobenzène)borate de potassium et 160g de méthanol et on agite une demi-heure à température ambiante à l'abri de la lumière. On laisse 12 heures au repos et on filtre puis on dévolatilise à 60°C sous 0,8bar.

Le produit **A1** obtenu est une huile soit 25,8g. Ce photoamorceur est ensuite mis en mélange dans un alcool de Guerbet pour obtenir une composition utile comme photoamorceur cationique selon l'invention.

2) Synthèse du photoamorceur $[(C_nH_{2n+1})-Ph-I-Ph(C_nH_{2n+1})]^+ ; B[C_6F_5]_4^-$ n=10-13 et préparation d'une composition utile comme photoamorceur cationique selon l'invention

Dans un ballon de 1 litre équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, on charge une coupe d'alkyl(C₁₀-C₁₃)benzène (100g) l'iodate de potassium (43,5g ;0,203mole), l'acide acétique (199,6g) et l'anhydride acétique (59,5g). Le mélange est agité et refroidi dans un bain de glace à 0°C. On charge un mélange d'acide sulfurique(59,8g) et d'acide acétique (39,86g) dans l'ampoule de coulée. On ajoute en 25 minutes ce mélange à la masse réactionnelle. On laisse ensuite

revenir le mélange à température ambiante, puis on laisse 18 heures sous agitation à température ambiante. On ajoute ensuite 750ml d'eau puis on extrait la masse réactionnelle par trois fractions d'éther (3x350ml). Les phases étherées sont rassemblées puis évaporées sous pression réduite. Le concentrat est repris par une solution à 10% de sodium tétrakis(pentafluorobenzène)borate (1500ml), puis on laisse réagir à l'abri de la lumière sous agitation lente pendant douze heures. On extrait la masse réactionnelle par trois fractions d'éther (3x350ml)

Les phases étherées sont rassemblées puis évaporées sous pression réduite.

On obtient le produit **A2** qui est une huile (225,3g).

10 L'analyse RMN montre une distribution en C₁₀-C₁₃ d'alkyl benzène avec un mélange de trois produits (63%, 20% et 17% en poids) se différenciant par leur partie cationique. Ce photoamorceur est ensuite mis en mélange dans un alcool de Guerbet pour obtenir une composition utile comme photoamorceur cationique selon l'invention.

15 3) Synthèse du photoamorceur [(C_nH_{2n+1})-Ph-I-Ph(C_nH_{2n+1})]⁺ ; B[C₆F₅]₄⁻ n=10-13 directement dans un alcool de Guerbet :

Les manipulations (Essais 1, 2 et 3) sont réalisées dans un ballon tricol équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'une sonde thermométrique selon le protocole suivant (les quantités respectives des constituants sont mentionnés dans les Tableaux 1 et 2:

- On charge une quantité d'iodure de bis(C₁₀₋₁₃)alkylphényliodonium puis l'alcool de Guerbet ISOFOL[®] 20 (Octyldodécanol) suivi d'une agitation mécanique (510 tr/min),
- on chauffe à 65°C et on attend la solubilisation totale de l'iodure de bis(C₁₀₋₁₃)alkylphényliodonium,
- on coule la solution aqueuse de tétrakis(pentafluorophényl)borate de sodium,
- on laisse sous agitation durant 4h à 65°C,
- on transfère le mélange dans une ampoule à décanter et après retour à température ambiante (sur une durée de 24h), on sépare les phases,
- la phase organique est lavée 3 fois avec 100g d'eau permutée,
- et on dévolatilise la phase organique: pendant 4h, à 70°C, sous pression réduite à 5mbars de manière à obtenir la composition utile comme photoamorceur cationique selon l'invention.

	Essai 1		Essai 2	
	Masse (g)	Quantité (mol)	Masse (g)	Quantité (mol)
Alcool de Guerbet ISOFOL [®] 20 (Octyldodécanol)	50,09	0,168	50,02	0,168
iodure de bis(C10-13)alkylphényliodonium	7,18	$9,84 \cdot 10^{-3}$	7,11	$9,74 \cdot 10^{-3}$
Solution aqueuse à 10,4% massique de tétrakis(pentafluorophényl)borate de sodium	74,5	$11,04 \cdot 10^{-3}$	-	-
Solution aqueuse à 4,6% massique de tétrakis(pentafluorophényl)borate de sodium	-	-	155,09	$10,16 \cdot 10^{-3}$

Tableau 1: Préparation de compositions utiles comme photoamorceur cationique (20% massique de sel d'iodonium dans l'alcool de Guerbet ISOFOL[®] 20 - Octyldodécanol)

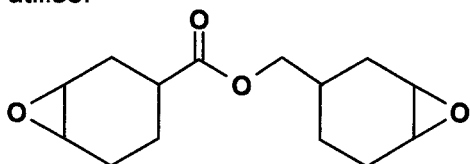
5

Essai 3		
	Masse (g)	Quantité (mol)
Alcool de Guerbet ISOFOL [®] 20 (Octyldodécanol)	15,02	0,050
iodure de bis(C10-13)alkylphényliodonium	7,11	$9,74 \cdot 10^{-3}$
Solution aqueuse à 10,4% massique de tétrakis(pentafluorophényl)borate de sodium	74,5	$11,04 \cdot 10^{-3}$

Tableau 2: Préparation d'une composition utile comme photoamorceur cationique (50% massique de sel d'iodonium dans l'alcool de Guerbet ISOFOL[®] 20 - Octyldodécanol).

4) Réactivité en masse sous rayonnement ultraviolet :

Pour ces exemples, le composé organique **D** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique et ne contenant pas d'atome de silicium est le composé 3,4 époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexylcarboxylate [RN-CAS = 2386-87-0]. Plus particulièrement un échantillon commercial de chez Dow Chemical, le UVR-6105 est utilisé.



	Constituants	Structures chimiques
A2	Sel d'iodonium (invention)	
A-comp	Sel d'iodonium (comparatif)	
F	Isopropanol (comparatif solvant/donneur d'hydrogène)	CH ₃ -CH(OH)-CH ₃
I1	Butyloctanol (Guerbet C12)	$\text{H}_{2n-3}\text{C}_{n-2}-\overset{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH} \text{ avec } n=6$
I2	Octyldodécanol (Guerbet C20) (invention solvant/donneur d'hydrogène)	$\text{H}_{2n-3}\text{C}_{n-2}-\overset{\text{C}_n\text{H}_{2n+1}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH} \text{ avec } n=10$

10 Tableau 3 : Structures des différents produits utilisés dans les essais.

Des mélanges de sel d'iodonium/ solvant donneur d'hydrogène + composé organique **D** sont préparés. Puis 1,4g de chaque mélange est placé dans une cuve de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Une aiguille vibrante (fréquence 100Hz) est plongée dans cette cuve jusqu'à 2mm du fond. La réaction de polymérisation est initiée lorsque le fond de la cuve est soumis à un rayonnement UV par l'intermédiaire d'une fibre optique. La polymérisation avançant, la viscosité du milieu augmente jusqu'à obtenir un gel. Cette augmentation de viscosité induit une résistance à la vibration de l'aiguille. Ceci entraîne une différence de potentiel qui permet de déterminer le temps de gel. Les mélanges effectués mettent en œuvre une quantité équimolaire de sel d'iodonium **A2** (invention) ou **A-comp** (comparatif) c'est-à-dire 0,088mmol pour 20g du système à

polymériser UV composant **D**) et permettent donc une comparaison directe de l'efficacité des compositions testées comme photoamorceur.

Les montrent que l'utilisation d'une composition photoamorceur selon l'invention permet d'améliorer très sensiblement la réactivité du système à polymériser.

5

5) Stabilité des compositions de photoamorceurs mettant en œuvre les divers solvants

Le Tableau 4 ci-dessous résume les tests de stabilité au vieillissement des compositions photoamorceurs obtenues en mélangeant de 40 à 50% poids massique de photoamorceur **A2** dans différents alcools de Guerbet (**I1** et **I2**). Le vieillissement est accéléré par application d'une température de 60°C pendant 15 jours.

10

N° essai	Solvant	Solution après 1 jour	Solution après 15 jours à 60°C
12	I1	Clair, liquide	Clair, liquide
13	I2	Clair, liquide	Clair, liquide

15

Tableau 5 : Stabilité au vieillissement des compositions photoamorceurs selon l'invention.

Les essais 12 et 13 montrent que les compositions photoamorceurs selon l'invention restent homogènes et stables au vieillissement.

20

6) Stabilisation de la composition photoamorceur

A une composition photoamorceur contenant 70% massique de sel d'iodonium **A2** et 30% massique d'un alcool de Guerbet en C₂₀ (**I2**) est ajoutée une quantité variable d'un stabilisant (Tinuvin® 292 de la société CIBA qui est un mélange de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-piperidiny)-sébacate et de 1-(méthyl)-8-(1,2,2,6,6-pipéridinyl)-sébacate). Ces différentes compositions sont stockées à 20, 40 et 60°C. Des mesures de pH (0,175g de la composition de photoamorceur dans 15g d'isopropanol) sont effectuées. Le pH-mètre utilisé (SCHOTT, CG825) est muni d'une électrode de verre (SCHOTT Instruments, N52A) qui est étalonnée avant chaque série de mesure avec des solutions tampons de pH=4 et pH=7. Les valeurs de pH sont notées après 5 minutes de repos des solutions consécutives à une agitation de 3 minutes par barreau aimanté.

25

30

N° Essai	Stabilisant (ppm)	Température de stockage (°C)	pH initial	pH après 1 semaine de stockage	pH après 4 semaines de stockage	pH après 8 semaines de stockage
14	0	20	5,67	5,88	6,28	5,60
15	0	40	5,67	5,91	6,19	6,08
16	0	60	5,67	5,81	3,21	2,83
17	1007	20	6,35	6,08	6,24	5,87
18	1007	40	6,35	5,90	5,97	5,64
19	1007	60	6,35	5,61	5,36	3,58
20	4941	20	6,89	6,52	6,44	6,14
21	4941	40	6,89	6,19	5,96	5,80
22	4941	60	6,89	5,75	5,25	4,53

Tableau 5 : Stabilité au vieillissement des compositions photoamorceurs selon l'invention

Les essais n°19 et 22 montrent que l'addition d'un stabilisant dans une composition photoamorceur selon l'invention permet de stabiliser le pH lors d'un stockage sur une longue durée. Une valeur de pH trop basse (inférieure à 4) rend la solution inutilisable dans les systèmes cationiques réactifs sous UV.

7) Impact sur l'odeur du produit final et lors de l'enduction.

De nombreuses enductions présentées ci-dessus ont été évaluée selon la méthode suivante: 0,5m² de support sont récupérés en sortie de machine, immédiatement après enduction et insolation par les lampes UV. Cet échantillon est placé dans un confiturier propre de 1 litre et hermétiquement fermé. Après 24, un panel de quatre personnes évalue en aveugle l'intensité de l'odeur perçue dans ce confiturier.

Les enductions ont été réalisées comme présenté ci-dessus. Les notes de 0 à 5 données par les expérimentateurs sont additionnées. Ainsi, la valeur la plus faible correspond à l'odeur la moins prononcée et inversement pour la note la plus élevée. Les essais selon l'invention (Inv.) présentent une plus faible odeur que les essais comparatifs qui mettent

en œuvre le photoamorceur **A-Comp** dans l'isopropanol, qui un sel d'iodonium largement utilisé dans l'industrie du revêtement par la voie cationique.

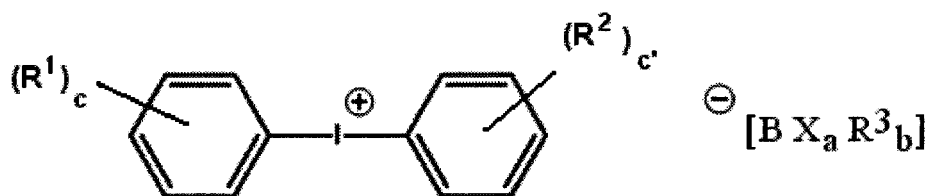
REVENDEICATIONS

1 – Composition R polymérisable et/ou réticulable par voie cationique, sous activation
5 thermique et/ou actinique et/ou par faisceau d'électrons comprenant :

1) au moins un composé organique D polymérisable et/ou réticulable par voie cationique et ne contenant pas d'atome de silicium;

2) une quantité catalytique efficace d'une composition P photoamorceur cationique comprenant :

10 a) au moins un sel d'iodonium A de formule (I)' suivante:



(I)'

dans laquelle :

- les symboles R^1 et R^2 sont identiques ou différents, et représentent
15 chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone,

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ et $a + b = 4$,

- c et c' sont des nombres entiers, identiques ou différents, allant de 1 à 5
20 et de préférence c et c' sont égal à 1,

- les symboles X, identiques ou différents, représentent un atome de chlore ou de fluor avec $0 \leq a \leq 3$, ou une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$, et

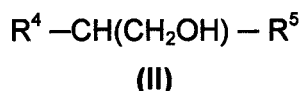
- les symboles R^3 , identiques ou différents, représentent un radical phényle substitué par au moins 2 atomes d'halogène, et de préférence par au

25 moins 2 atomes de fluor, ou au moins un groupement électroattracteur choisi parmi le groupe constitué par: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ et $-C_nF_{2n+1}$, avec n étant un nombre entier de 1 à 20, ou un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel

que biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement

30 électroattracteur tel que : $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ et C_nF_{2n+1} , avec n étant un nombre entier de 1 à 20,

b) au moins un donneur d'hydrogène **B** choisi parmi le groupe constitué par les alcools de Guerbet de formule (II) suivante:



5 dans laquelle :

- les symboles R^4 et R^5 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle ayant de 4 à 12 atomes de carbone, et
- avec la condition supplémentaire que le nombre total d'atomes de carbone dudit alcool de Guerbet est de 10 à 20 atomes de carbone, et

10 c) éventuellement au moins un stabilisant thermique **C**,

3) éventuellement une quantité efficace d'au moins un photosensibilisateur **E**,

4) éventuellement au moins un solvant organique **F**,

5) éventuellement au moins un additif **Q**, et

6) éventuellement au moins un stabilisant thermique **C**.

15

2 – Composition **R** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique, sous activation thermique et/ou actinique et/ou par faisceau d'électrons selon la revendication 1 comprenant :

1) au moins un composé organique **D** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique et ne contenant pas d'atome de silicium;

20

2) une quantité catalytique efficace d'une composition **P** photoamorceur cationique comprenant :

a) au moins un sel d'iodonium **A** de formule (I) suivante:



25

(I)

dans laquelle :

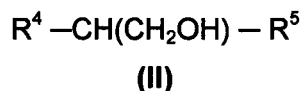
- les symboles R^1 et R^2 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone,

30

- a et b sont des nombres entiers tels que $0 \leq a \leq 3$, $1 \leq b \leq 4$ et $a + b = 4$,
- les symboles X, identiques ou différents, représentent un atome de chlore ou de fluor avec $0 \leq a \leq 3$, ou une fonction OH avec $0 \leq a \leq 2$, et

- les symboles R^3 , identiques ou différents, représentent un radical phényle substitué par au moins 2 atomes d'halogène, et de préférence par au moins 2 atomes de fluor, ou au moins un groupement électroattracteur choisi parmi le groupe constitué par: $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ et $-C_nF_{2n+1}$, avec n étant un nombre entier de 1 à 20, ou un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphenyle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un atome d'halogène, notamment un atome de fluor ou un groupement électroattracteur tel que : $-CF_3$, $-OCF_3$, $-NO_2$, $-CN$, $-SO_2-C_nF_{2n+1}$, $-(CO)-C_nF_{2n+1}$, $-O-C_nF_{2n+1}$ et $-C_nF_{2n+1}$, avec n étant un nombre entier de 1 à 20,

b) au moins un donneur d'hydrogène **B** choisi parmi le groupe constitué par les alcools de Guerbet de formule (II) suivante:



dans laquelle :

- les symboles R^4 et R^5 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle ayant de 4 à 12 atomes de carbone, et
 - avec la condition supplémentaire que le nombre total d'atomes de carbone dudit alcool de Guerbet est de 10 à 20 atomes de carbone, et

c) éventuellement au moins un stabilisant thermique **C**,

3) éventuellement une quantité efficace d'au moins un photosensibilisateur **E**,

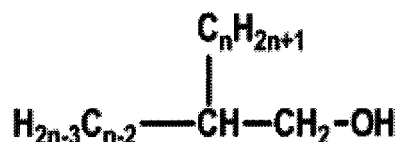
4) éventuellement au moins un solvant organique **F**,

5) éventuellement au moins un additif **Q**, et

6) éventuellement au moins un stabilisant thermique **C**.

3 - Composition **R** selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle l'anion du sel d'iodonium **A** est choisi parmi le groupe constitué par les anions suivants: $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$, $[B(C_6H_4OCF_3)_4]^-$, $[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$, $[(C_6F_5)_2 B F_2]^-$, $[C_6F_5 B F_3]^-$ et $[B(C_6H_3F_2)_4]^-$ et de préférence dans le sous-groupe constitué par les anions suivants : $B(C_6F_5)_4^-$ et $[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$.

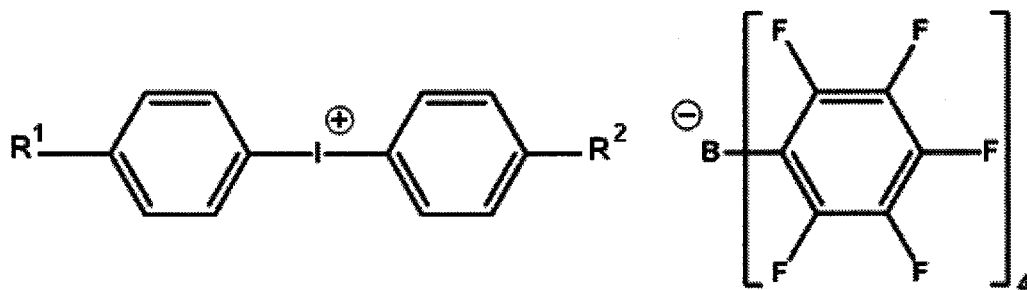
4- Composition **R** selon la revendication 1 ou 2 dans lequel le donneur d'hydrogène **B** est un alcool de Guerbet qui a pour formule suivante:



(III)

dans laquelle le symbole n est un nombre entier de 5 à 10.

- 5 - Composition **R** selon la revendication 1, 2 ou 4 dans laquelle le donneur d'hydrogène **B** est choisi parmi le groupe constitué par les alcools de Guerbet suivants : 2-butyl-1-octanol, 2-pentyl-1-nonanol, 2-hexyldécane-1-ol, 2-octyldecane-1-ol, 2-octyldodecane-1-ol et leurs mélanges.
- 6 - Composition **R** selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la composition **P** photoamorceur cationique comprend :
- 1 à 95 parties en poids, de préférence de 20 à 80 parties en poids par rapport au poids total de la composition **P** du ou des sel(s) d'iodonium **A**,
 - 5 à 99 parties en poids, de préférence de 20 à 80 parties en poids par rapport au poids total de la composition **P** d'au moins un donneur d'hydrogène **B**, et
 - 0 à 5 parties en poids par rapport au poids total de la composition **P** d'au moins un stabilisant thermique **C**.
- 7 - Composition **R** selon la revendication 1, 2 ou 6 dans laquelle le stabilisant thermique **C** est choisi parmi le groupe constitué par: une amine, un composé dont la structure chimique comprend un groupement stériquement encombré et une fonction nitroxy, un composé dont la structure chimique comprend un groupement stériquement encombré et une fonction phénol, un composé organique phosphoré et leurs combinaisons.
- 8 - Composition **R** selon la revendication 1, 2 ou 6 dans laquelle le sel d'iodonium **A** a la formule (IV) suivante:



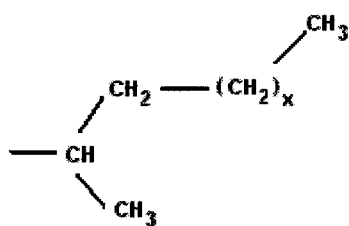
(IV)

dans laquelle :

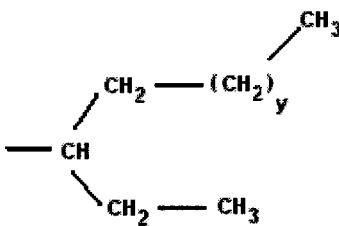
- les symboles R^1 et R^2 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 10 à 30 atomes de carbone et de

préférence de 10 à 20 atomes de carbone et encore plus préférentiellement de 10 à 15 atomes de carbone.

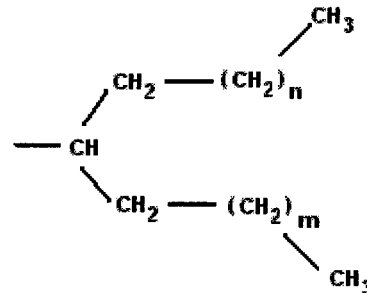
- 5 **9 - Composition R** selon la revendication 1, 2 ou 8 dans laquelle les symboles R^1 et R^2 sont identiques ou différents, et représentent chacun un radical alkyle choisi parmi le groupe constitué par les radicaux suivants:



(V)



(VI)



(VII)

avec :

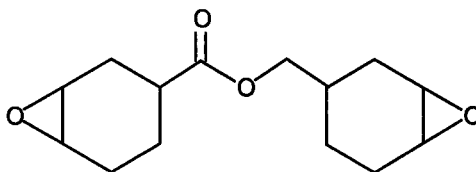
- 10 - x est nombre entier allant de 6 à 16 et de préférence de 6 à 11,
 - y est nombre entier allant de 5 à 15 et de préférence de 5 à 10, et
 - n et m sont des nombres entiers identiques ou différents et dont la somme $n+m$ est comprise entre 5 et 15 bornes incluses.

- 15 **10 – Composition R** selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le composé organique **D** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique est un monomère, oligomère et/ou polymère de nature organique et est porteur de groupements organofonctionnels appartenant à au moins l'une des espèces suivantes :

- 20 - α 1.1 les époxydes cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux,
 - α 1.2 les époxydes non cycloaliphatiques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux,
 - α 2 les alcényl-éthers, linéaires ou cycliques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux.
 25 - α 3 les polyols : pris à eux seuls ou en mélange entre eux, ou
 - α 4 les bis-oxétannes.

- 30 **11 - Composition R** selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé organique **D** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique est le composé 3,4 époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexylcarboxylate de structure suivante :

39



12 – Procédé de réalisation d'un film ou d'un revêtement dur, comprenant les étapes suivantes :

- 5
1. on prépare une composition **R** polymérisable et/ou réticulable par voie cationique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.
 2. on applique le mélange obtenu sur un support; et
 3. on fait durcir la composition par polymérisation et/ou réticulation en un film ou revêtement par voie thermique ou actinique.

10

13 – Film ou revêtement obtenu à partir de la réticulation de la composition **R** telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 par voie thermique ou actinique.

15

14 – Article dont une surface au moins est revêtue d'un film ou d'un revêtement obtenu selon le procédé défini selon la revendication 12.

15 – Encres d'impression préparée à partir de la composition **R** telle que décrite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

20



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

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

FA 775064
FR 1202616

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		
A	FR 2 925 908 A1 (BMUESTAR SILICONES FRANCE SAS [FR]) 3 juillet 2009 (2009-07-03) * le document en entier * -----	1-15	C08F4/52 C08G65/22 C08L71/00 C08J5/18
A	WO 2009/083564 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR]; SCHNEIDER SOPHIE [FR]; FRANCES JEAN-MA) 9 juillet 2009 (2009-07-09) * le document en entier * -----	1-15	C09D171/00 C09D11/10
A	JP 2009 102482 A (KANEKA CORP) 14 mai 2009 (2009-05-14) * le document en entier * -----	1-15	
A	US 2005/165141 A1 (WOLF JEAN-PIERRE [CH] ET AL) 28 juillet 2005 (2005-07-28) * le document en entier * -----	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juin 2013		Queste, Sébastien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1202616 FA 775064**

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 **14-06-2013**

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
FR 2925908	A1	03-07-2009	AT 552277 T	15-04-2012
			CN 101932614 A	29-12-2010
			EP 2225285 A1	08-09-2010
			FR 2925908 A1	03-07-2009
			JP 2011509171 A	24-03-2011
			KR 20100117580 A	03-11-2010
			US 2011118374 A1	19-05-2011
			WO 2009083564 A1	09-07-2009

WO 2009083564	A1	09-07-2009	AT 552277 T	15-04-2012
			CN 101932614 A	29-12-2010
			EP 2225285 A1	08-09-2010
			FR 2925908 A1	03-07-2009
			JP 2011509171 A	24-03-2011
			KR 20100117580 A	03-11-2010
			US 2011118374 A1	19-05-2011
			WO 2009083564 A1	09-07-2009

JP 2009102482	A	14-05-2009	JP 5139026 B2	06-02-2013
			JP 2009102482 A	14-05-2009

US 2005165141	A1	28-07-2005	EP 1709099 A2	11-10-2006
			JP 2007523974 A	23-08-2007
			KR 20070004649 A	09-01-2007
			US 2005165141 A1	28-07-2005
			US 2007225395 A1	27-09-2007
			WO 2005070989 A2	04-08-2005
