



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : G03F 7/075, C08G 59/30</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 98/43134 (43) Date de publication internationale: 1er octobre 1998 (01.10.98)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00566 (22) Date de dépôt international: 20 mars 1998 (20.03.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/03916 25 mars 1997 (25.03.97) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHO- DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BREUNIG, Stefan [DE/FR]; Les Hauts de Vienne, F-38200 Vienne (FR). FRANCES, Jean-Marc [FR/FR]; 1, rue des Flandres, F-69330 Meyzieu (FR). (74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, CRIT-Carières, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: (E.G. INK OR VARNISH) COMPOSITION POLYMERISABLE AND/OR CROSSLINKABLE UNDER RADIATION EXPOSURE BY CATIONIC AND/OR RADICAL PROCESS, WITH AN ORGANIC MATRIX BASE, OF A DILUENT AND A PHOTOINITIATOR</p>		
<p>(54) Titre: COMPOSITION (E.G. ENCRE OU VERNIS) POLYMERISABLE ET/OU RETICULABLE SOUS IRRADIATION PAR VOIE CATIONIQUE ET/OU RADICALAIRE, A BASE D'UNE MATRICE ORGANIQUE, D'UN DILUANT SILICONE ET D'UN PHOTO-AMORCEUR</p>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention aims at improving such compositions by proposing a non-toxic diluent harmless to reactivity and by making these compositions translucent, free from metallic impurities and capable of constituting light-polymerisable varnish with good properties of ductility for levelling and surface coating. This aim is achieved by the invention which proposes a composition comprising an organic polymerisable matrix A, containing cyclo-aliphatic epoxide resins or not, acrylates, alkenyl-ethers or polyols, a silicon diluent B with viscosity less than 100 MPa's, a radical and/or cationic (onium salt) photoinitiator C, optionally a light-sensitising material D, a pigment E and another additive F; provided that when A = cyclo-aliphatic epoxide resin, B has a metal concentration not more than 100 ppm. The invention also concerns the use of the silicon diluent B for preparing a composition crosslinkable by cationic and/or radical process, under UV radiation, in the presence of a photoinitiator (ink or varnish).</p>		
<p>(57) Abrégé</p> <p>Le but visé par l'invention est de perfectionner de telles compositions en proposant un diluant non toxique et non nuisible à la réactivité et en faisant en sorte que ces compositions soient translucides, exemptes d'impuretés métalliques et susceptibles de constituer des vernis photopolymérisables ayant de bonnes caractéristiques de flexibilité des revêtements d'étalement et d'état de surface. Ce but est atteint par l'invention qui propose une composition comprenant une matrice A organique, polymérisable, comportant des époxydes cycloaliphatiques ou non, des acrylates, des alcényl-éthers ou des polyols, un diluant silicone B de viscosité inférieure à 100 mPa.s, un photo-amorceur C cationique (sel d'onium) et/ou radicalaire, éventuellement un photosensibilisateur D, un pigment E et un autre additif F; avec la condition selon laquelle quand A = époxyde cycloaliphatique, alors B présente une concentration en métal inférieure ou égale à 100 ppm. L'invention concerne également l'utilisation du diluant silicone B pour la préparation d'une composition réticulable par voie cationique et/ou radicalaire, sous UV, en présence d'un photo-amorceur (encre ou vernis).</p>		

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.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Biélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION (E. G. ENCRE OU VERNIS) POLYMERISABLE ET/OU RETICULABLE SOUS IRRADIATION PAR VOIE CATIONIQUE ET/OU RADICALAIRE, A BASE D'UNE MATRICE ORGANIQUE, D'UN DILUANT SILICONE ET D'UN PHOTO-AMORCEUR

5 Le domaine de l'invention est celui des systèmes photopolymères réticulables et/ou polymérisables sous irradiation, en particulier sous irradiation UV ou par faisceau d'électrons, utilisables, notamment, pour former des revêtements, tels que des encres ou des vernis.

10 Ces compositions sont du type de celles comprenant une matrice organique dont les constituants sont porteurs de fonctions réactives de polymérisation/réticulation, ainsi qu'un photo-amorceur ou photo-initiateur qui, après absorption d'énergie, par exemple UV, libère un acide fort : H⁺ (voie cationique) ou un radical libre (voie radicalaire). Les photo-amorceurs cationiques permettent ainsi l'initiation et la propagation de polymérisations en chaîne cationiques, tandis que les photo-amorceurs (PA) radicalaires permettent le déclenchement de polymérisations en chaîne par formation de radicaux libres.

15 Dans certaines applications de revêtements ou d'encres (voire de vernis foncés), on utilise des additifs, tels que des pigments, qui sont susceptibles d'augmenter notablement la viscosité des compositions, à tel point qu'elles ne sont plus étalables et manipulables. Il va de soi que ce sont là des inconvénients rédhibitoires pour les applications considérées. Pour remédier à cela, des diluants ont été incorporés dans ces compositions, afin de réduire leur viscosité.

20 Dans le cas de vernis clairs, on cherche des diluants ou des coréactifs susceptibles d'améliorer la flexibilité des revêtements, sans diminuer la réactivité des systèmes.

25 Les diluants les plus couramment utilisés à ce jour, dans des compositions d'encres ou de vernis photo-polymérisables, sont des produits du type vinyléther (en particulier divinyléther) ou du type limonène (en particulier limonène époxydé).

30 Bien que ces produits satisfassent à un certain nombre de spécifications demandées dans le cahier des charges du diluant, à savoir notamment la miscibilité avec la matrice organique ou la résine organique, la transparence ou le caractère peu onéreux, ces diluants connus pèchent au regard des considérations de respect de l'environnement, de sécurité et de contraintes industrielles.

35 En effet, ces produits sont particulièrement volatils (point éclair peu élevé inférieur ou égal à 110°C), toxiques, voire dangereux, car explosifs et inflammables. Ces

diluants connus, du type vinyléther ou limonène époxydé, sont, par ailleurs, irritants et sensibilisants.

En outre, ils ne permettent pas d'atteindre des vitesses de polymérisation suffisamment élevées, qui permettraient de diminuer les concentrations en photo-amorceur, ce qui
5 soulagerait grandement le coût des compositions.

On connaît par ailleurs, au travers de la demande de brevet EP 0 389 927 des compositions de revêtements photopolymérisables comprenant des polyépoxydes cycloaliphatiques organiques, associés à un siloxane fonctionnalisé α - ω -
10 époxycycloaliphatique, présent dans une quantité permettant l'accélération de la réticulation. Les photo-initiateurs mis en oeuvre sont des sels d'onium.

Cette composition est présentée comme ayant une vitesse de réticulation améliorée. Le siloxane époxy fonctionnel α - ω -cycloaliphatique est donc en fait mis en oeuvre à titre d'accélérateur de polymérisation de systèmes de revêtements polymérisables, à base de polyépoxydes cycloaliphatiques polymérisables sous UV. Cette demande de
15 brevet divulgue, en particulier, des compositions à base :

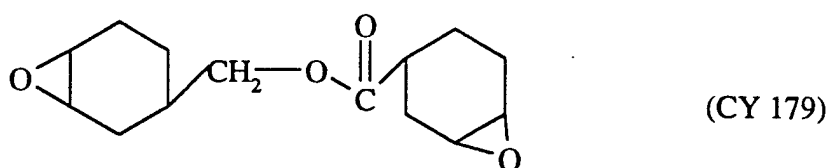
- de 3,4-époxycyclohexylméthyl-3,4-époxycyclohexylcarboxylate, qui constitue la matrice polymérisable,
- un agent permettant de diminuer l'énergie requise pour la photopolymérisation, ledit agent étant constitué de diméthylsiloxane α - ω -3,4-époxycyclohexyl-1-
20 éthyle,
- et un photo-amorceur constitué par du (4-octyloxyphenyl)phenyliodonium-hexafluoro-antimonate en solution dans le 2-éthyl-1,3-hexanediol.

L'inconvénient de ce type de compositions tient à leur aspect turbide et coloré, donc non transparent. Elles contiennent, par ailleurs, une quantité de métal significative, qui
25 n'est pas étrangère au problème d'absence de translucidité et de transparence et qui, de surcroît, est susceptible de perturber le mécanisme de polymérisation.

Les diméthylsiloxanes α - ω -époxydés sont, par ailleurs, connus en tant que monomères polymérisables par voie cationique sous UV, en présence de photo-amorceurs du type sels d'onium. L'article de CRIVELLO paru dans *J. Polym. Sci. :
30 Part A : Polym. Chem., 1994, Vol. 32, 683-697* traite de ce sujet et montre que les

fonctions époxydes cyclo-aliphatiques sont plus réactives en polymérisation cationique sous UV que les fonctions époxydes conventionnelles.

L'article de R. P. ECKBERG & K. D. RIDING dans *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1989, 60, 222-7 divulgue la polymérisation/réticulation par voie cationique, sous activation UV et en présence de photo-amorceur du type sel d'onium, de
5 mélanges de diméthylsiloxanes α,ω -époxydés (M^{EM^E}) avec des époxydes cycloaliphatiques de formule :



D'après ce document, il n'y a pas d'effet marqué du M^{EM^E} vis-à-vis de l'efficacité de la
10 vitesse de polymérisation/réticulation pour des concentrations en M^{EM^E} inférieures à 45 % en poids par rapport au mélange M^{EM^E} /CY 179 (fig. 1).

De telles concentrations ne sont pas de nature à promouvoir l'emploi de M^{EM^E} , car cet additif ne peut pas être prépondérant dans la formulation, à peine de rendre le polymère/réticulat impropre aux applications qui lui sont destinées (e. g. revêtement
15 anti-adhérent papier, vernis, encres).

De surcroît, les produits réticulés obtenus à partir de tels mélanges M^{EM^E} /CY 179 souffre de l'inconvénient majeur d'être cassants, ce qui est réhhibitoire dans bon nombre d'applications.

Enfin, ces compositions sont également affectées des défauts de turbidité et de
20 pollution métalliques, à l'instar des compositions selon l'EP 0 389 927.

Force est donc de constater que l'état de la technique satisfait mal aux spécifications attendues pour les compositions polymérisables et/ou réticulables sous irradiation, telles que celles destinées aux applications encres et vernis. En particulier, l'art antérieur ne divulgue pas, ni même ne suggère de moyens de régulation (diluants)
25 de la viscosité des encres pigmentées photopolymérisables, qui ne soient pas toxiques et qui ne nuisent pas à la réactivité de la composition.

De même, il n'existe pas dans le domaine des vernis clairs photopolymérisables, d'additifs inoffensifs, susceptibles de permettre l'amélioration de

la flexibilité des revêtements, de l'étalement et de l'état de surface, sans pour autant entraver la photopolymérisation et/ou réticulation.

Il convient également d'observer que l'art antérieur n'apporte pas de solution satisfaisante en ce qui concerne, d'une part, les problèmes de transparence et de translucidité et, d'autre part, de présence d'impuretés métalliques, d'autre part, dans les compositions photopolymérisables considérées.

Enfin, l'état de la technique est encore plus pauvre dans le cas où les fonctions réactives de polymérisation ne sont pas époxy mais, par exemple, soit alcényléther (e. g. vinyléther) - voie cationique -, soit acrylate ou hydroxy - voie radicalaire -.

Dans cet état de connaissances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de pallier les carences existantes, en fournissant des compositions photopolymérisables par voie cationique et/ou radicalaire, qui répondent aux attentes de leurs domaines d'application notamment en ce qui concerne les encres et les vernis.

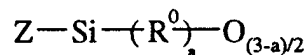
S'étant fixée cet objectif, la demanderesse a eu le mérite, d'une part, d'isoler et de sélectionner un composé silicone du type di ou oligosiloxane fonctionnalisé et, d'autre part, de mettre en oeuvre, de manière originale, ce composé à titre de diluant dans des compositions photopolymérisables, par exemple dans des encres ou des vernis.

C'est ainsi que l'invention, objet de la présente demande, concerne une composition polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau(x) d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, caractérisée en ce qu'elle comprend :

A. au moins une matrice organique polymérisable et/ou au moins partiellement polymérisée, comprenant des (co)monomères et/ou des (co)oligomères et/ou des (co)polymères choisis parmi ceux ayant des fonctions réactives (frA) époxy (α_1) et/ou acrylate (α_2) et/ou alcényl-éther (α_3) et/ou hydroxy (α_4), à l'exclusion des époxydes cycloaliphatiques (α_{11}) ;

B. au moins un diluant silicone de viscosité réduite η_r à 25 °C inférieure ou égale à 200 mPa.s, de préférence à 150 mPa.s et, plus préférentiellement encore, à 100 mPa.s et comprenant :

- au moins un motif de formule (I) :



5

dans laquelle :

- $a = 0, 1$ ou 2 ,
- R^0 est identique ou différent à ses semblables de même exposant et représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, vinyle, hydrogène, alcoxy, de préférence un alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_6$,
- Z est un substituant organique comportant au moins une fonction réactive frB, époxy et/ou acrylate et/ou alcényl-éther et/ou hydroxy, avec la condition selon laquelle au moins une partie des fonctions frB est de même nature qu'au moins une partie des fonctions frA de la matrice A,

10

15

- et au moins deux atomes de silicium,

C. une quantité efficace d'au moins un photo-amorceur cationique et/ou radicalaire,

20

D. éventuellement au moins un photosensibilisateur,

E. éventuellement au moins un pigment,

F. éventuellement au moins un autre additif.

25

Hormis dans le cas où la matrice A comprend des composés porteurs de fonctions réactives frA du genre époxyde cycloaliphatique, le choix du silicone B à titre de diluant de la composition, est de nature à résoudre les problèmes de viscosité dans les encres et vernis foncés et, de flexibilité, d'étalement ou de glissement dans les vernis clairs photopolymérisables, sous UV, par voie cationique et/ou radicalaire.

30

En outre, le diluant B, utilisé conformément à l'invention, présente l'avantage d'être économique, non toxique, non irritant, non sensibilisant et donc aisément manipulable. De plus, ce diluant B ne perturbe pas, ni la transparence, ni la réactivité de la composition photopolymérisable.

Il est, par ailleurs, surprenant de constater que le concept selon l'invention de diluant silicone fonctionnalisé, à squelette di ou oligosiloxane, est applicable non seulement lorsque les fonctions réactives frA de la matrice sont de type époxy (voie cationique), mais également lorsque frA = alcényléther (cationique), frA = acrylate ou
5 frA = époxy (voie radicalaire).

Il est à noter que pour frA = OH, la condition selon laquelle le ou les composés de ladite matrice comprennent au moins 2OH par molécule, doit être respectée. Il s'agira alors de polyols.

Selon une variante de l'invention, dans laquelle les époxydes
10 cycloaliphatiques ne sont pas exclus de la liste des constituants possibles pour la matrice A, on préfère mettre en oeuvre un diluant B présentant une concentration en métal inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence à 50 ppm et, plus préférentiellement encore, à 20 ppm.

Cette caractéristique du pureté du diluant B confère, à la composition, des
15 propriétés de transparence et de translucidité, particulièrement précieuses pour les applications vernis, voire encres dans certains cas.

C'est ainsi que, de manière plus préférée encore, on sélectionne le diluant B de telle sorte qu'il possède une coloration inférieure ou égale à 200 Hazen, de préférence à 150 Hazen et, plus préférentiellement encore, à 100 Hazen, ce diluant B
20 étant, en outre ou alternativement, soluble à raison d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 % et, plus préférentiellement encore, de 20 % en poids dans la matrice A, ce pourcentage de solubilité étant exprimé par rapport à la masse de la matrice A et non du mélange A + B.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention, le diluant
25 silicone B est obtenu par hydrosilylation d'un synthon porteur d'une fonction éthyléniquement insaturée et d'une fonction frA à l'aide d'une huile silicone hydrogénée, en présence d'une composition catalytique hétérogène, comprenant au moins un métal choisi parmi le groupe constitué de Co, Rh, Ru, Pt, Ni, déposé sur un support inerte.

30 Dans ce mode d'obtention du diluant B par hydrosilylation, l'huile silicone est mise à réagir avec des synthons différents ou identiques contenant un cycle hydrocarboné

dans lequel est inclus un atome d'oxygène. Cette réaction est effectuée en présence d'une composition catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de cobalt, rhodium, ruthénium, platine, palladium et nickel déposé sur un support inerte. De préférence, le métal de la composition catalytique est le platine.

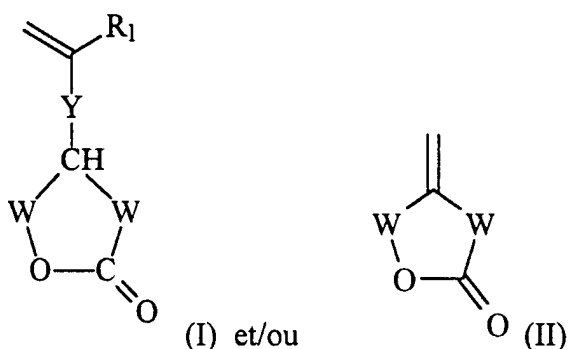
- 5 La quantité de métal contenu dans la composition catalytique hétérogène est comprise entre 0,005% et 5% par rapport au poids du support inerte. Cette quantité de métal est également comprise entre 1 et 1000 ppm par rapport au poids de l'huile silicone.

Par convention, on entend par composition catalytique hétérogène, une composition catalytique pouvant être solide ou liquide, qui est non dissoute dans le milieu réactionnel, i.e. que le milieu réactionnel comporte au moins deux phases dont une est formée par la composition catalytique.

Le métal est déposé sur des supports inertes variés tels que le noir de carbone, le charbon, l'alumine, la silice traitée ou non traitée, le sulfate de baryum ou encore des silicones réticulées. Avantageusement, la taille granulométrique des supports catalytiques est supérieure à 10 μm afin d'avoir une bonne filtrabilité ne nécessitant pas d'adjuvants de filtration. Ainsi, cette granulométrie est telle que l'on peut réduire considérablement le temps de filtration.

Les synthons contiennent au moins un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène et ont pour formule :

- 20 ▪ (1)



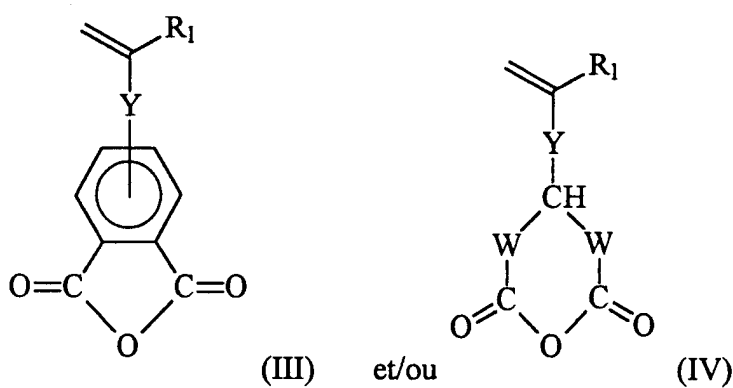
dans lesquelles :

- les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles **W** pouvant être une valence libre ;

25

- le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène ;
- le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et, de préférence, à un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

• (2)



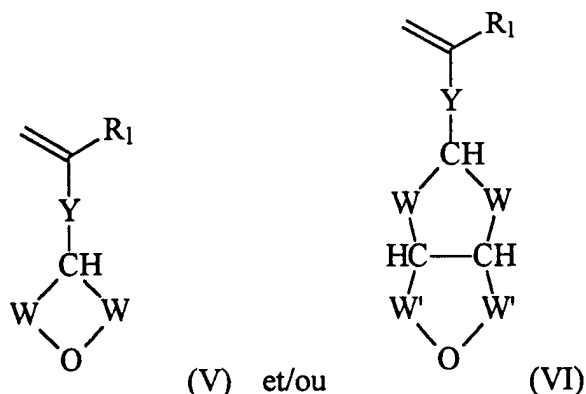
10

dans lesquelles :

- les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un des symboles **W** pouvant être une valence libre ;
- le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène ;
- le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;

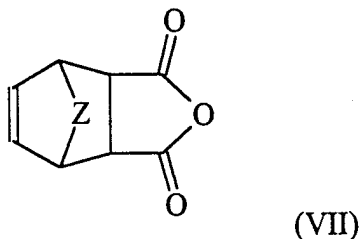
20

• (3)



dans lesquelles :

- les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir au moins une fonction hydroxyle; un des symboles **W** pouvant être une valence libre pour (V) et les deux symboles **W** peuvent être simultanément une valence libre pour (VI) ;
 - les symboles **W'** sont identiques ou différents et correspondent à un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone; au moins un des symboles **W'** pouvant être une valence libre ;
 - le symbole **Y** correspond à une valence libre ou un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone et pouvant contenir un hétéroatome, de préférence un atome d'oxygène ;
 - le symbole **R₁** correspond à un atome d'hydrogène ou radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 12 atomes de carbone, et de préférence, un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- et (4)



20

dans laquelle :

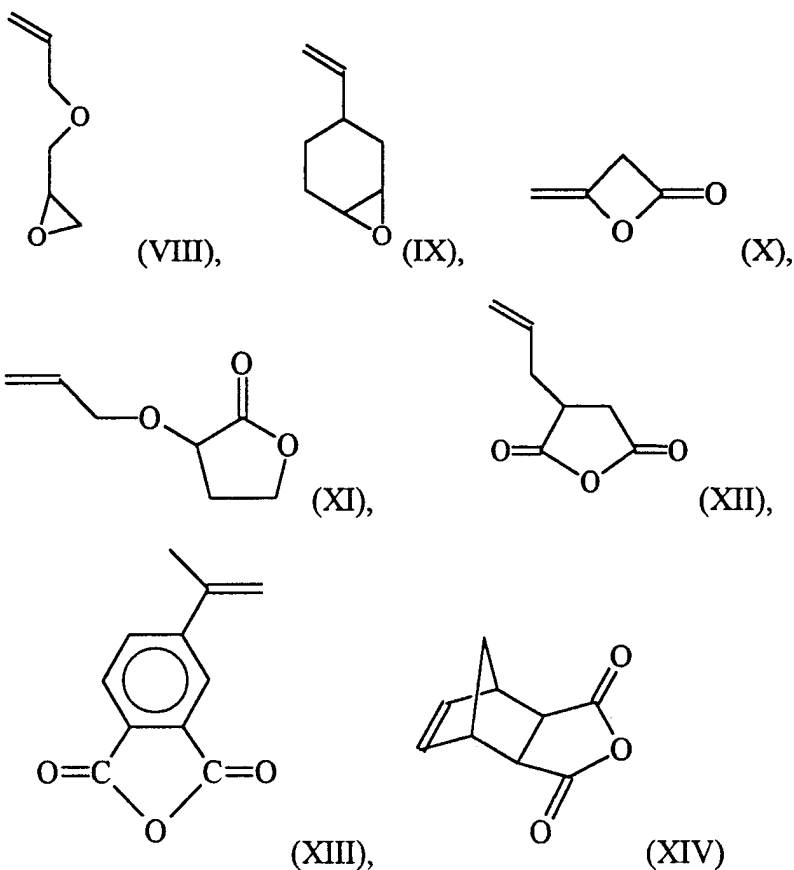
- les symboles **W** sont identiques ou différents et correspondent à une valence libre et un radical hydrocarboné divalent choisi parmi les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 2 atomes de carbone ;
- le symbole **Z** correspond à un radical divalent choisi parmi un atome de carbone ou un hétéroatome.

5

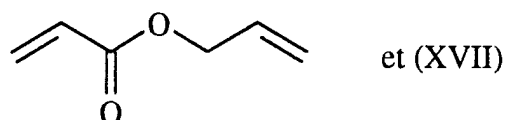
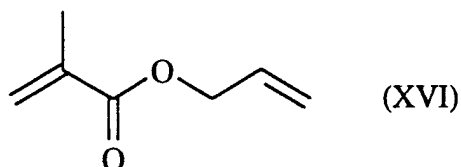
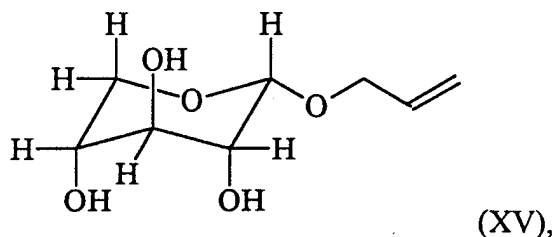
De préférence, le cycle hydrocarboné dans lequel est inclus l'atome d'hydrogène comporte au plus 8 atomes dans ledit cycle. De plus, on obtient les meilleurs résultats en accord avec le procédé d'hydrosilylation de l'invention avec des synthons ne contenant qu'un cycle hydrocarboné dans lequel est inclus un atome d'oxygène. En particulier, les synthons utilisés et donnant de bon résultats (voir

10

exemples ci-dessous) ont pour formule :



15



En général, les synthons réagissant avec l'huile silicone sont des synthons identiques. Le rapport molaire de l'huile silicone/ synthons est compris entre 0,01 et 100, de préférence entre 0,1 et 10.

Différents types de compositions catalytiques hétérogènes sont utilisables.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut utiliser du platine sur noir de carbone ou charbon tel que la composition catalytique contenant 2,5% de platine en poids déposé sur le support CECA 2S développé par la société CECA, la composition catalytique SCAT 20 (1% de Pt) de la société Engelhard ou la composition catalytique 88 231 (1% Pt) de la société Heraeus. Dans ce cas, le platine peut être déposé sur ce type de support par dépôt d'acide chloroplatinique suivi d'une neutralisation et d'une réduction. De même, l'utilisation de platine sur alumine de préférence de type α tel que la composition catalytique CAL 101 (0,3% de Pt, support SCS9 constitué de α -alumine) commercialisée par la société Procatalyse ou la composition catalytique 88 823 de la Société HERAEUS (0,5% de Pt sur α -alumine) donne de bons résultats.

Ce procédé d'obtention du diluant B utilisé dans la composition selon l'invention peut être mis en oeuvre selon diverses variantes. Il est ainsi notamment possible de recourir à un premier mode de mise en oeuvre dans lequel l'ensemble des réactifs et de la composition catalytique sont mélangés dans le milieu réactionnel (type "batch"). Un second mode de mise en oeuvre de ce procédé peut être un mode continu avec un lit fixe de composition catalytique hétérogène sur lequel passent l'huile silicone à fonctionnaliser et le synthon. Ce type de mise en oeuvre est avantageux dans le cas où la taille des grains du support inerte de la composition catalytique est supérieure à 100 μm .

Un exemple du premier mode de mise en oeuvre est donné ci-après :

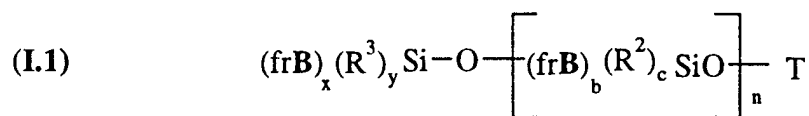
- (a) une quantité de 5 à 5000 ppm, de préférence de 10 à 100 ppm, de composition catalytique hétérogène par rapport à la masse totale des réactifs est introduite sous gaz inerte dans le milieu réactionnel ;
- 5 (b) le synthon est introduit dans le milieu réactionnel ;
- (c) ledit milieu est chauffé à une température comprise entre 25°C et 200°C, et de préférence entre 50°C et 160°C;
- (d) l'huile silicone est ensuite introduite sur une durée comprise 0 et 24 heures, de préférence entre 2,5 et 5 heures; le rapport molaire synthon/silicone étant
10 compris entre 1 et 1,10.
- (e) la masse réactionnelle est ensuite filtrée afin de séparer la composition catalytique hétérogène et l'huile silicone fonctionnalisée, et;
- (f) l'huile silicone fonctionnalisée est finalement dévolatilisée.

Ce procédé peut être effectué en masse, ce qui signifie que la réaction entre l'huile
15 silicone et le synthon s'effectue en l'absence de solvant. Toutefois, de nombreux solvants tels que le toluène, le xylène, l'octaméthyltétrasiloxane, le cyclohexane ou l'hexane peuvent être utilisés.

Par ailleurs, la quantité molaire de synthon versée lors de l'étape (b) est inférieure à celle qui est utilisée pour un procédé classique de l'art antérieur. Avantagement, le
20 rapport molaire synthon/huile silicone est compris entre 1 et 1,05 et ceci sans nuire à la qualité des huiles fonctionnalisées obtenues et au rendement de la réaction.

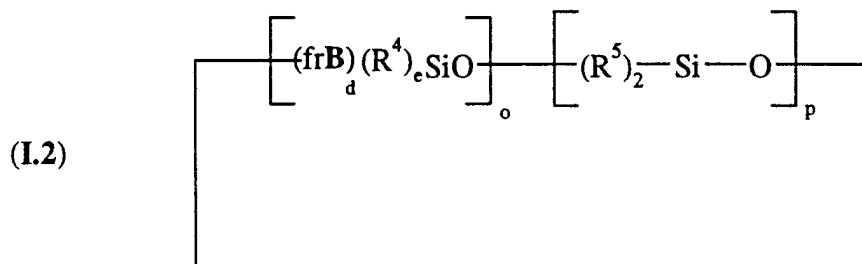
L'étape (e) de filtration permet, le cas échéant d'éliminer toute trace de turbidité de l'huile silicone fonctionnalisée obtenue. D'autre part, la composition catalytique hétérogène peut être récupérée puis réutilisée de nouveau, sans nécessiter de
25 régénération, avec ou sans lavage, et sans que l'on note de baisse d'activité sensible de ses performances.

S'agissant des caractéristiques structurelles préférées du diluant B, il convient de noter que celui-ci répond à au moins l'une des formules générales suivantes :



dans laquelle :

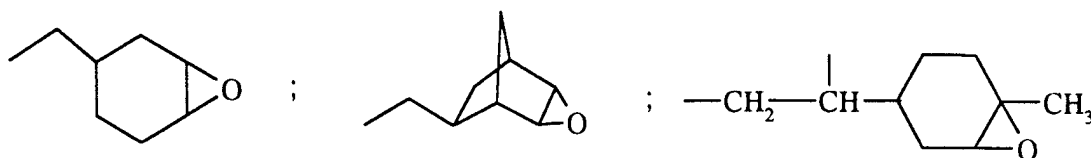
- $\text{T} = \text{R}^3$ ou $\text{Si} (\text{R}^3)_u (\text{frB})_v$,
- $x + y = 3$; $x = 1 \text{ à } 3$; $y = 0 \text{ à } 3$;
- 5 • $b + c = 2$; $b, c = 0, 1$ ou 2 ;
- $u + v = 3$; $u, v = 0 \text{ à } 3$;
- $0 \leq n \leq 15$,
- R^2, R^3 sont identiques ou différents et répondent à la même définition que celle donnée supra pour R^0 de la formule (I), les alkyles et/ou les alcoxyles inférieurs en $\text{C}_1\text{-C}_6$ étant particulièrement préférés à titre de radicaux R_2 et R_3 , respectivement,
- 10 • frB étant telle que définie supra dans le passage consacré au substituant Z de la formule (I),

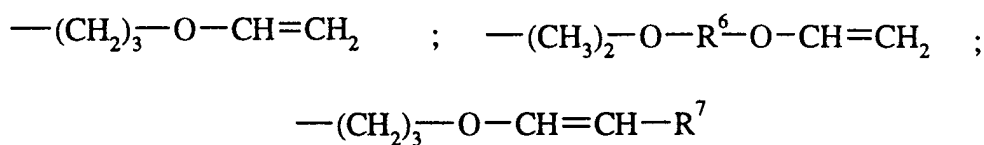
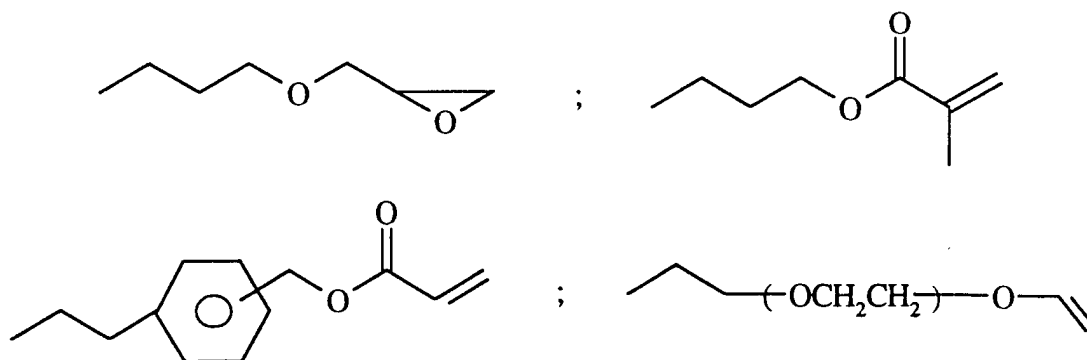


dans laquelle :

- 15 • $d + e = 2$; $d = 1$ ou 2 ; $e = 0, 1$ ou 2 ;
- $o + p \leq 15$, de préférence ≤ 10 ; $o \geq 1$;
- R^4, R^5 sont, respectivement et conjointement, identiques ou différents entre eux et répondent à la même définition que R^2 donnée supra.

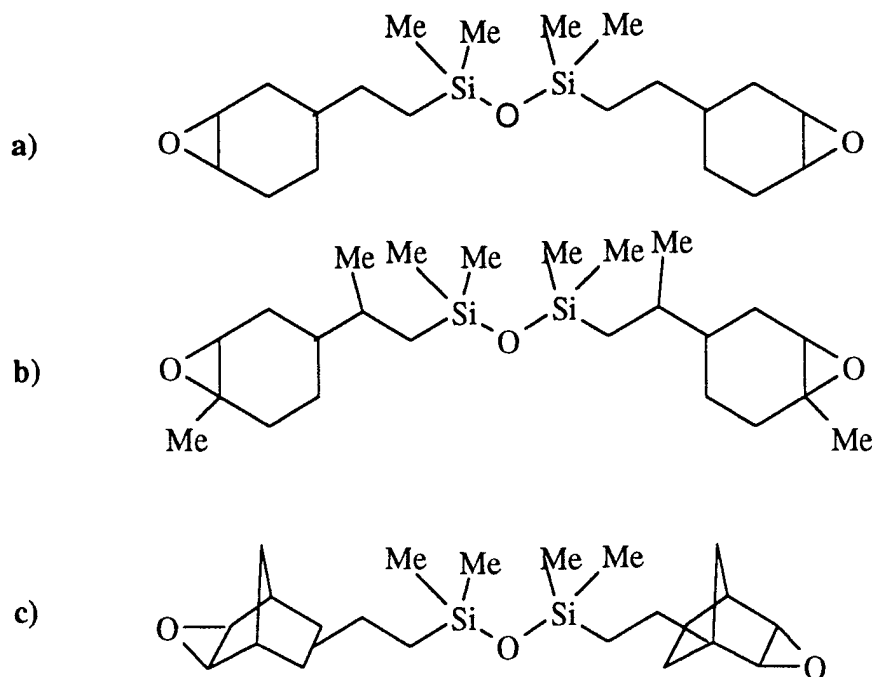
Les fonctions réactives frB du diluant B , plus particulièrement mises en oeuvre dans le cadre de l'invention, sont de nature époxyde, vinyléther ou acrylate. Plus précisément, ces frB sont, par exemple, choisies parmi les radicaux suivants :

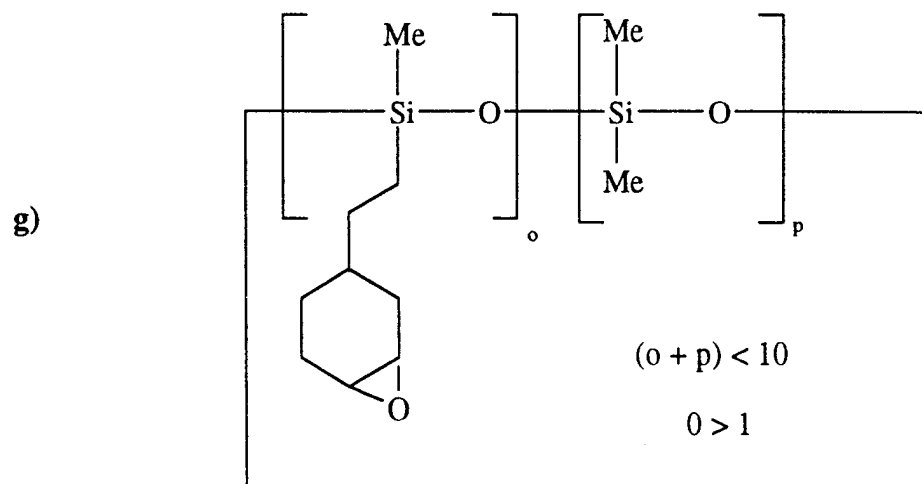
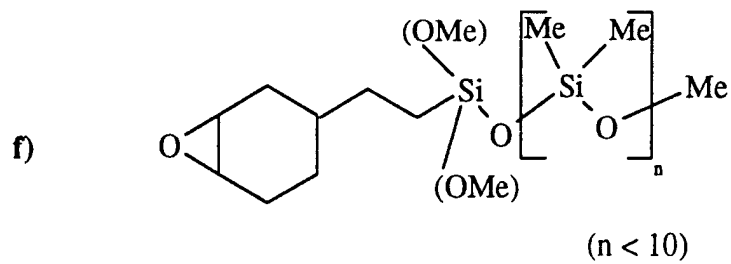
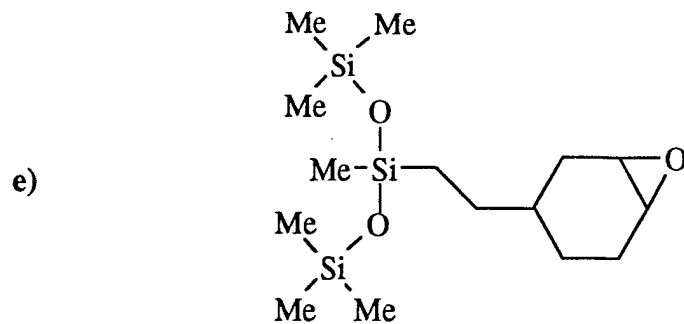
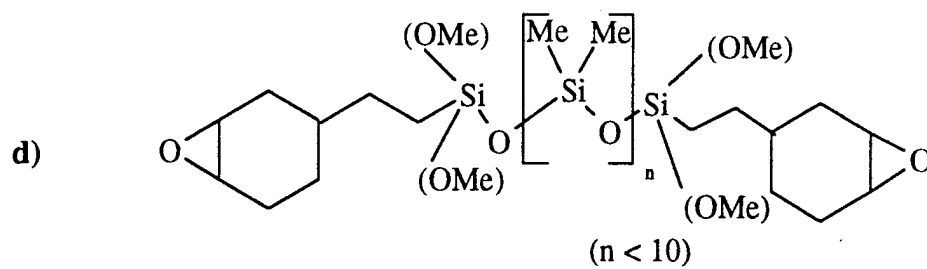


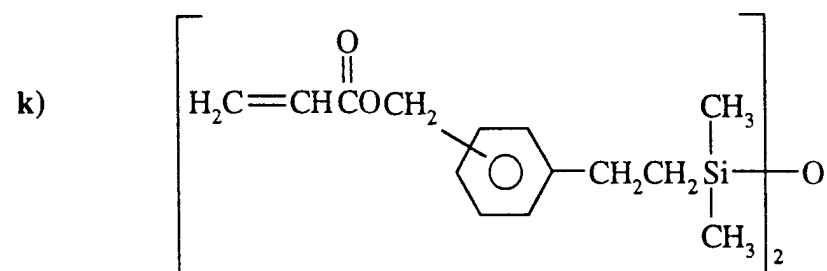
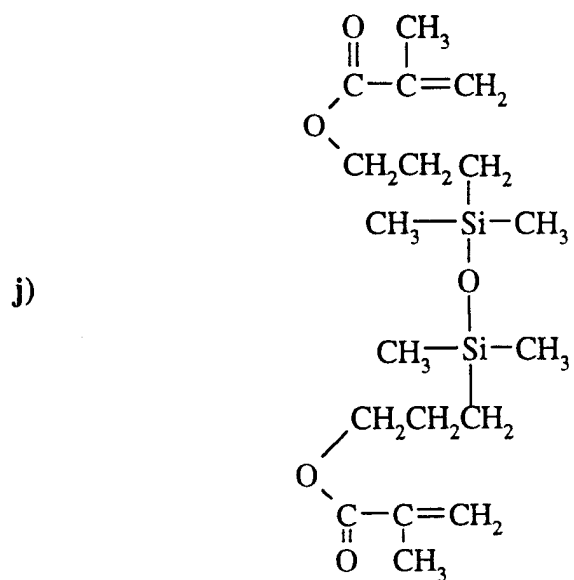
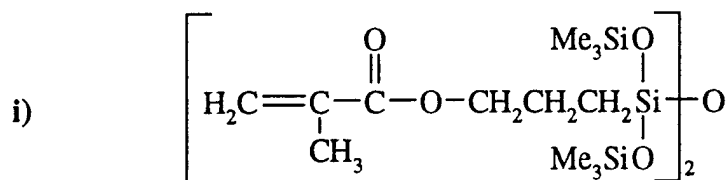
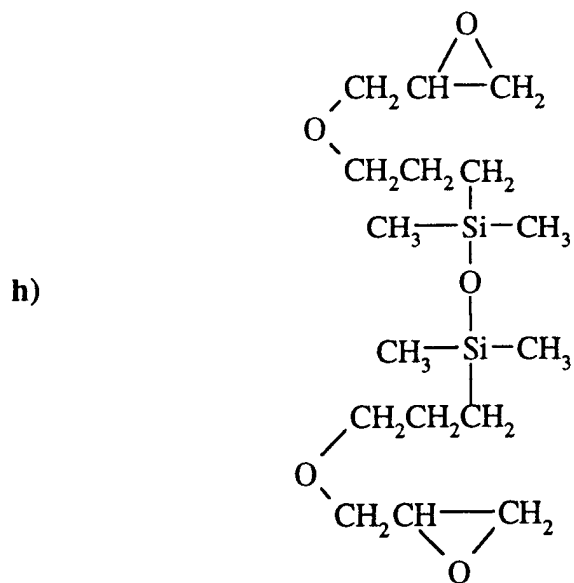


- 5
- avec R⁶ :
 - alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, éventuellement substitué,
 - ou arylène, de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en C₁-C₆,
 - avec R⁷ = alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

10 A titre d'exemples de diluant B, constitués par au moins un di, oligo ou polysiloxane fonctionnalisé frB, on peut citer ceux de formules suivantes :



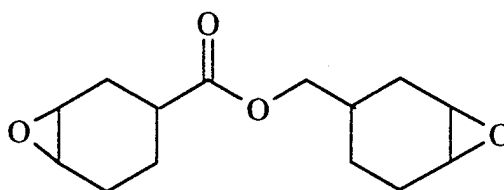




Le diluant silicone **B** selon l'invention a une importance moindre sur le plan quantitatif, par rapport à la matrice **A**, qui constitue l'élément prépondérant de la composition. S'agissant de cette dernière, ces constituants appartiennent à au moins l'une des espèces suivantes :

5 $\alpha_{1,1}$) **époxydes cycloaliphatiques**, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

- les époxydes du type 3,4-époxycyclohexylméthyl-3',4'-époxycyclohexane carboxylate :



10 - ou Bis(3,4-époxycyclohexyl)adipate, étant particulièrement préférés ;

$\alpha_{1,2}$) **époxydes non cycloaliphatiques**, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

15 • les époxydes du type de ceux résultant de la condensation de Bis-phénol A et d'épichlorhydrine et du type :

- di et triglycidyléthers de Bisphénol A alcoylé de 1,6 hexane diol, de glycérol, de néopentylglycol et de propane triméthylol,
- ou diglycidyléthers de Bisphénol A,

20 • les époxydes d'alpha-oléfines, époxydes NOVOLAC, huile de soja et de lin époxydés, polybutadiène époxydé, étant particulièrement préférés,

α_2) **acrylates**, pris à eux seuls ou en mélange entre eux ; e. g. :

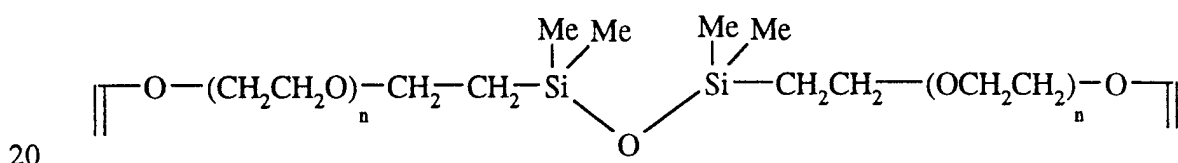
25 • acrylates époxydés, de préférence l'oligomère de Bisphénol-A-époxydiacrylate (EBECRYL 600),

• acrylo-glycéro-polyester, de préférence mélange d'oligomère d'acrylate trifonctionnel obtenu à partir de glycérol et de polyester (EBECRYL 810),

- 5
- acrylates multifonctionnels, de préférence pentaérythritol triacrylate (PETA), triméthylol propane triacrylate (TMPTA), 1,6-hexanediol diacrylate (HDODA), triméthylolpropane éthoxylate triacrylate, thiodiéthylèneglycol diacrylate, tétra
- 10
- éthylène glycol diacrylate (TTEGDA), tripropylène-glycol diacrylate (TRPGDA), triéthylène-glycol diacrylate (TREGDA), triméthylpropane triméthacrylate (TMPTMA),
 - acrylo-uréthanes,
 - acrylo-polyéthers,
 - acrylo-polyesters,
 - polyesters insaturés,
 - acrylo-acryliques,
- étant particulièrement préférés,

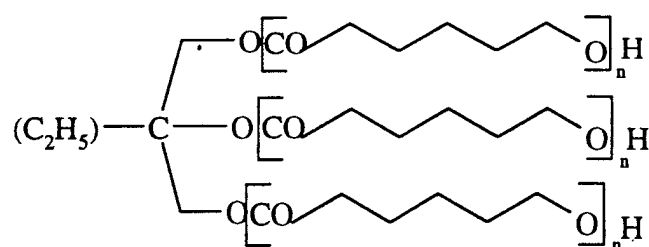
15 α_3) **alcényl-éthers**, linéaires ou cycliques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

- les vinyl-éthers, en particulier l'éther de triéthylène glycol divinylique (RAPIDCURE® CHVE-3, GAF Chemicals Corp.), les éthers vinyliques cycliques ou les tétramères et/ou dimères d'acroléines et le vinyl-éther de formule suivante :



- les propényl-éthers,
 - et les butényl-éthers,
- étant tout spécialement préférés,

25 α_4) les **polyols** : pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence le composé de formule donnée infra :



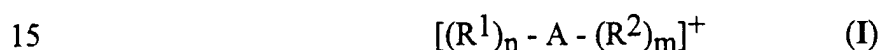
Des exemples de monomères et/ou oligomères et/ou polymères réactifs, fonctionnalisés époxy et/ou par un radical éthyléniquement insaturé, tel qu'un acrylate (cf. demande de brevet EP 0 690 074).

5 L'initiation de la photopolymérisation et/ou réticulation de la composition selon l'invention est rendue possible grâce à la présence du photo-amorceur C cationique et/ou radicalaire.

Les photo-amorceurs cationiques peuvent être choisis parmi les borates d'onium (pris à eux seuls ou en mélange entre eux) d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem. & Eng. News, vol.63, N° 5, 26 du 4 février 1985] ou
 10 d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique [même référence],

Δ dont l'entité cationique est sélectionnée parmi :

1) les sels d'onium de formule (I) :



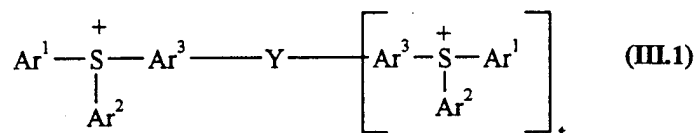
formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que par exemple : I, S, Se, P ou N,
- R¹ représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C₆-C₂₀,
 20 ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote ou du soufre,
- R² représente R¹ ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀ ; lesdits radicaux R¹ et R² étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C₁-C₂₅, alkyle en C₁-C₂₅, nitro, chloro, bromo,
 25 cyano, carboxy, ester ou mercapto,
- n est un nombre entier allant de 1 à v + 1, v étant la valence de l'élément A,
- m est un nombre entier allant de 0 à v - 1 avec n + m = v + 1,

2) les sels d'oxoisothiochromanium décrits dans la demande de brevet WO 90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de 2-dodécyl-4-oxoisothio-chromanium,

3) les sels de sulfonium dans lesquelles l'entité cationique comprend :

5 3₁ au moins une espèce polysulfonium de formule III.1 :



dans laquelle :

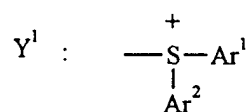
- 10 - les symboles Ar¹, qui peuvent être identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁ - C₁₂, de préférence en C₁-C₆, et un groupement de formule -Y⁴-Ar² où les symboles Y⁴ et Ar² ont les significations données juste ci-après,
- 15 - les symboles Ar², qui peuvent être identiques ou différents entre eux ou avec Ar¹, représentent chacun un radical monovalent phényle ou naphthyle, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆,
- 20 - les symboles Ar³, qui peuvent être identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical divalent phénylène ou naphtylène, éventuellement substitué avec un ou plusieurs radicaux choisis parmi : un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, un
- 25

atome d'halogène, un groupe -OH, un groupe -COOH, un groupe ester -COO-alkyle où la partie alkyle est un reste linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆,

- t est un nombre entiers égal à 0 ou 1, avec les conditions supplémentaires selon lesquelles :

5

- + quand t = 0, le symbole Y est alors un radical monovalent Y¹ représentant le groupement de formule :



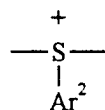
où les symboles Ar¹ et Ar² possèdent les significations données ci-avant,

10

- + quand t = 1 :

- ⊕ d'une part, le symbole Y est alors un radical divalent ayant les significations Y² à Y⁴ suivantes :

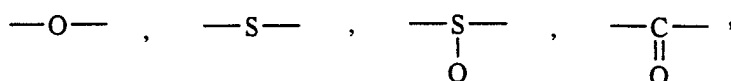
- Y² : un groupement de formule :



15

où le symbole Ar² possède les significations données ci-avant,

- Y³ : un lien valentiel simple,
- Y⁴ : un reste divalent choisi parmi :



20

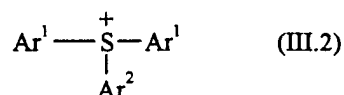
un reste alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, de préférence en C₁-C₆, et un reste de formule —Si(CH₃)₂O— ,

- ⊕ d'autre part, dans le cas uniquement où le symbole Y représente Y³ ou Y⁴, les radicaux Ar¹ et Ar² (terminaux) possèdent, outre les significations données ci-avant, la possibilité d'être reliés entre eux par le reste Y¹ consistant dans Y¹ un lien valentiel simple ou dans Y² un reste divalent choisi parmi les restes cités à propos de la définition de Y⁴, qui est installé entre les atomes de

25

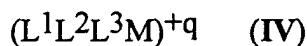
carbone, se faisant face, situés sur chaque cycle aromatique en position ortho par rapport à l'atome de carbone directement relié au cation S⁺ ;

3₂ et/ou au moins une espèce monosulfonium possédant un seul centre cationique S⁺ par mole de cation et consistant dans la plupart des cas dans des espèces de formule :



dans laquelle Ar¹ et Ar² ont les significations données ci-avant à propos de la formule (III.1), incluant la possibilité de relier directement entre eux un seul des radicaux Ar¹ à Ar² selon la manière indiquée ci-avant à propos de la définition de la condition supplémentaire en vigueur quand t = 1 dans la formule (II), faisant appel au reste Y' ;

4) les sels organométalliques de formule (IV) :

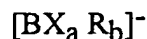


15 formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt...
- L¹ représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η³-alkyl, η⁵-cyclopentadiényl et η⁷-cycloheptatriényl et les composés η⁶ - aromatiques choisis parmi les ligands η⁶-benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;
- L² représente un ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η⁷-cycloheptatriényl et les composés η⁶-aromatiques choisis parmi les ligands η⁶- benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ;

- L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ; la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

5 Δ l'entité anionique borate ayant pour formule :



formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant pour a de 0 à 3 et pour b de 1 à 4 avec $a + b = 4$,
- 10 - les symboles X représentent :
 - * un atome d'halogène (chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3,
 - * une fonction OH avec $a = 0$ à 2,
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent :
 - 15 \triangleright un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que par exemple OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN, et/ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), et ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17,
 - 20 \triangleright un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , OCF_3 , NO_2 , CN, et ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
 - 25 \triangleright un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que par exemple biphényle, naphthyle, éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur, notamment un atome d'halogène (fluor tout particulièrement), OCF_3 , CF_3 , NO_2 , CN, quelle que soit l'entité cationique.

Sans que cela ne soit limitatif, on donne ci-après plus de précisions quant
 30 aux sous-classes de borate d'onium et de borate de sels organométalliques plus particulièrement préférés dans le cadre de l'utilisation conforme à l'invention.

Ainsi, s'agissant de l'entité anionique borate, les espèces qui conviennent tout particulièrement sont les suivantes :

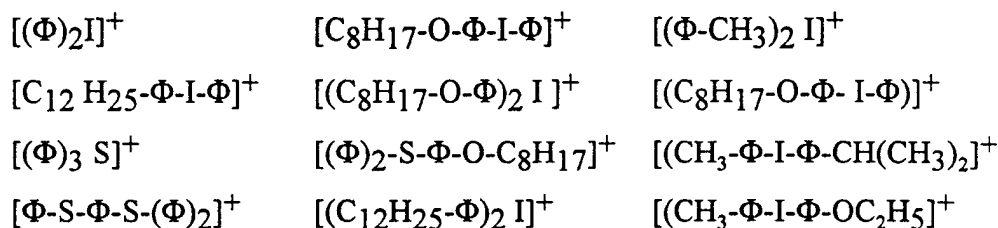
1' :	$[B(C_6F_5)_4]^-$	5' :	$[B(C_6H_3(CF_3)_2)_4]^-$
2' :	$[(C_6F_5)_2BF_2]^-$	6' :	$[B(C_6H_3F_2)_4]^-$
5 3' :	$[B(C_6H_4CF_3)_4]^-$	7' :	$[C_6F_5BF_3]^-$
4' :	$[B(C_6F_4OCF_3)_4]^-$		

S'agissant de l'entité cationique du photoamorceur, on distingue :

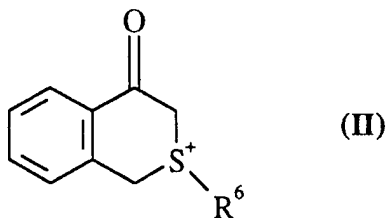
- 1) les sels d'onium de formule (I),
- 2) les sels d'oxoisothiochromanium de formule (II),
- 10 3) les sels de mono et/ou polysulfonium de formule (III.1) et/ou (III.2),
- 4) les sels organométalliques de formule (IV).

Les premiers 1) sont décrits dans de nombreux documents notamment dans les brevets US-A-4 026 705, US-A-4 032 673, US-A-4 069 056, US-A-4 136 102, US-A-4 173 476. Parmi ceux-ci on privilégiera tout particulièrement les

15 cations suivants :



20 S'agissant de la seconde famille d'entités cationiques de formule (II) et de type oxoisothiochromanium, elle comprend de préférence des cations correspondant à la structure D₁ qui est définie à la page 14 de la demande WO-A-90/11303 et possède la formule (II) :

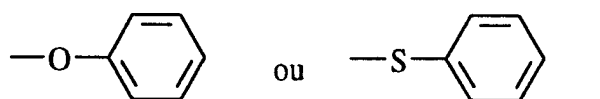


25 où le radical R⁶ a la signification donnée dans cette demande WO à propos du symbole R¹ ; une entité cationique de ce type qui est davantage préférée est celle où R⁶ représente un radical alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₀. Comme sels d'oxoisothiochromanium qui conviennent particulièrement bien, on citera notamment

le sel de sulfonium de 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de 2-dodécyl-4-oxoisothiochromanium.

En ce qui concerne les entités cationiques polysulfonium (III.1) on précisera que l'entité cationique polysulfonium comprend préférentiellement une espèce ou un mélange d'espèces de formule (III.1) dans laquelle :

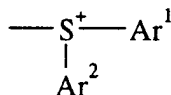
- 5
- les radicaux Ar¹, identiques ou différents entre eux, représentent chacun un radical phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou par le groupement de formule :



- 10
- les radicaux Ar², identiques ou différents entre eux et avec Ar¹, représentent chacun un radical phényle, éventuellement substitué par un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄,
 - les radicaux Ar³ représentent chacun un radical para-phénylène non substitué,
 - t est égal à 0 ou 1,

15 avec les conditions supplémentaires selon lesquelles :

+ quand t = 0, Y = Y¹ = :

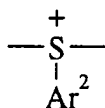


où les radicaux Ar¹ et Ar² ont les significations préférées données juste ci-avant dans le présent paragraphe ;

20 + quand t = 1 :

⊕ d'une part, Y = Y² à Y⁴ avec :

• Y² =



où le radical Ar² a la signification préférée donnée juste ci-avant dans le présent paragraphe,

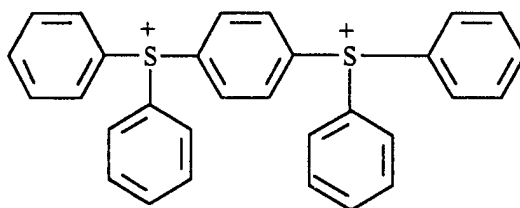
25

- Y³ = un lien valentiel,
- Y⁴ = —O— ou —S— , et

⊗ d'autre part, quand $Y = Y^3$ ou Y^4 et quand on souhaite alors mettre en oeuvre des radicaux Ar^1 et Ar^2 (terminaux) reliés entre eux, on installe une liaison Y' consistant dans un lien valentiel ou le reste $—O—$.

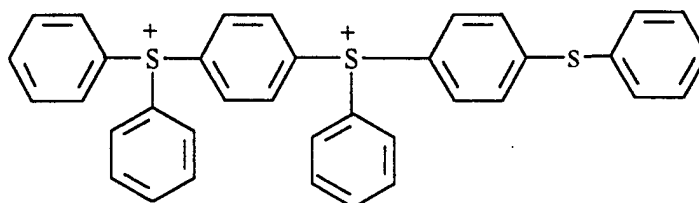
Les espèces mono-sulfonium, quand il y en a, qui entrent dans le cadre de cette modalité préférentielle sont les espèces de formule (IV) dans laquelle les symboles Ar^1 et Ar^2 possèdent les significations préférées indiquées ci-avant dans le paragraphe qui précède, incluant, quand ces radicaux sont directement reliés entre eux par un reste Y' , l'installation d'un lien valentiel ou du reste $—O—$.

Comme exemples d'entités cationiques sulfonium, on peut citer particulièrement :



1

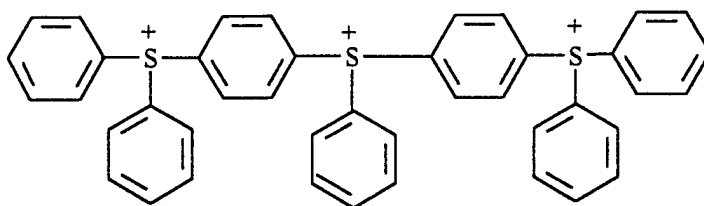
15



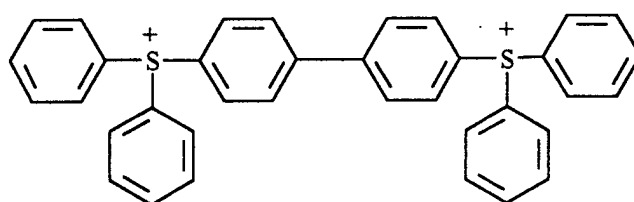
2

20

27

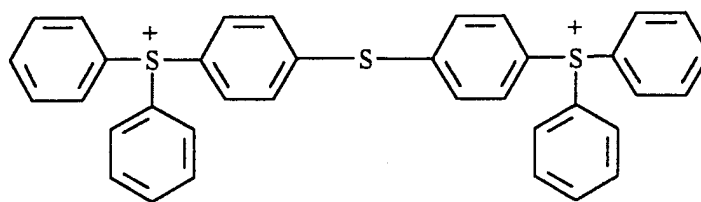


3

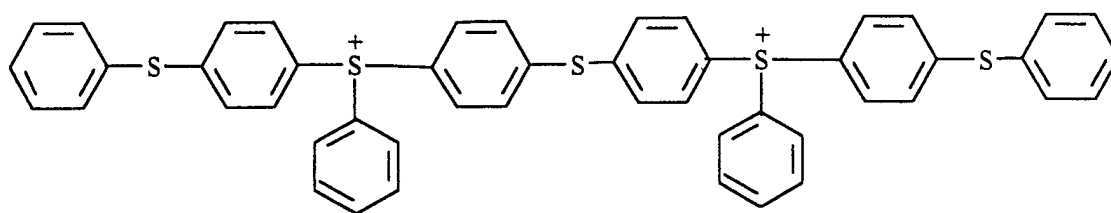


4

5

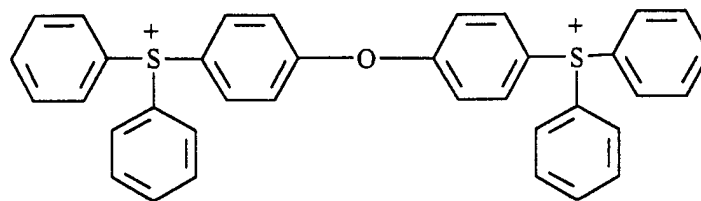


5



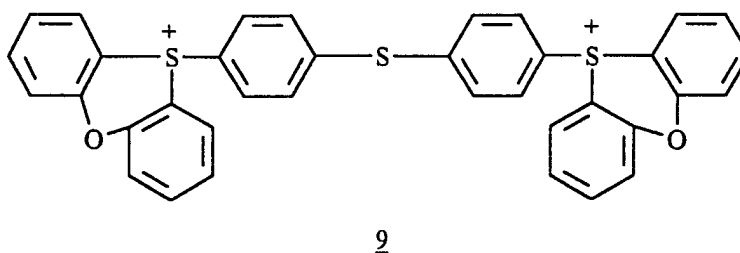
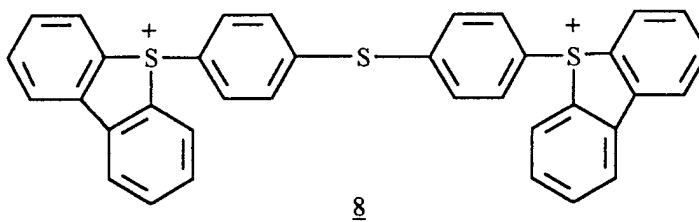
6

10

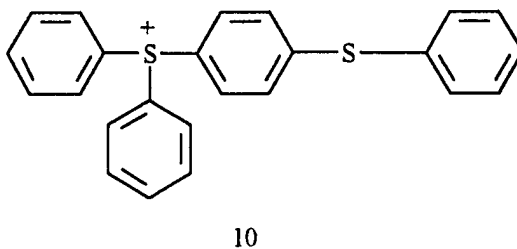


7

28



- 5
- les mélanges, en quantités variables, des espèces 5 + 2 + éventuellement 3,
 - les mélanges, en quantités variables, de l'espèce 5 avec l'espèce 10 de formule :



L'entité anionique borate est choisie préférentiellement parmi les anions de formule $[BX_aR_b]^-$ dans laquelle :

- 10
- les symboles X représentent un atome de fluor,
 - les symboles R, identiques ou différents, représentent un radical phényle substitué par au moins un groupement électro-attracteur choisi parmi OCF_3 , CF_3 , NO_2 et CN , et/ou par au moins deux atomes de fluor.

Sachant que l'entité anionique borate de formule $[BX_aR_b]^-$ est, de
 15 préférence, choisie parmi les anions suivants : 1', 2', 3', 4', 5', 6', 7', les borates de polysulfonium, que l'on mettra en oeuvre de façon très préférée, sont les sels formés par l'association des cations et anions suivants :

20

<u>Cation</u>	<u>Anion</u>
<u>5</u>	<u>1'</u>
<u>5</u>	<u>3'</u>
<u>5</u>	<u>4'</u>
mélanges <u>5</u> + <u>10</u>	<u>1'</u>
mélanges <u>5</u> + <u>10</u>	<u>3'</u>
mélanges <u>5</u> + <u>10</u>	<u>4'</u>

Ces borates de polysulfonium peuvent être préparés par réaction d'échange entre un sel de l'entité cationique (halogénure tel que par exemple chlorure, iodure) avec un sel métal alcalin (sodium, lithium, potassium) de l'entité anionique.

5 Les conditions opératoires (quantités respectives de 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 de polysulfonium recherché sous forme solide par filtration du précipité formé ou sous forme huileuse par extraction à l'aide d'un solvant approprié.

10 Les modes opératoires de synthèse des halogénures des entités cationiques de formule (III.1) sont décrits notamment dans : "*Polymer Bulletin (Berlin)*", vol. 14, pages 279 - 286 (1985) et US-A-4 400 541.

15 Selon une alternative concernant la préparation des borates de polysulfonium, ces derniers peuvent être préparés directement par réaction entre un diarylsulfoxyde et un diarylsulfure selon l'enseignement décrit dans : "*J. Org. Chem.*", Vol. 55, pages 4222 - 4225 (1990).

20 Ces nouveaux borates de polysulfonium peuvent être mis en oeuvre, tels qu'ils sont obtenus à l'issue de leur procédé de préparation par exemple sous forme solide ou liquide ou en solution dans un solvant approprié, dans des compositions de monomères / oligomères / polymères qui sont destinés à être polymérisés et/ou réticulés par voie cationique et sous activation, par exemple UV.

Les espèces mono-sulfonium (III.2) dont il a été question ci-dessus peuvent être en particulier les co-produits qui se forment au moment de la préparation des cations polysulfonium et dont la présence peut être plus ou moins évitée.

Jusqu'à 99 %, plus généralement jusqu'à 90 % et encore plus généralement jusqu'à 50 % en mole (de cation) des espèces polysulfonium de formule (III.1) peuvent être remplacées par des espèces monosulfonium (III.2).

En ce qui concerne les quatrième type d'entité cationique, on le trouve décrit dans le brevet US A-4 973 722, US-A-4 992 572, les demandes de brevet européens EP-A-203 829, EP-A-323 584 et EP-A-354 181. Les sels organométalliques plus volontiers retenus en pratique sont notamment :

- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ ,
- . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ ,
- 10 . le (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ ,
- . le bis (η^6 - mesitylène) Fe^+ ,
- . le bis (η^6 - benzène) Cr^+ .

On peut citer, à titre d'exemples de photo-amorceurs du type borates d'onium, les produits suivants :

- | | | |
|----|--|---|
| 15 | $[(\Phi)_2 \text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ | $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O-}\Phi\text{-I-}\Phi]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ |
| | $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}\Phi\text{-I-}\Phi]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ | $[(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-}\Phi)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ |
| | $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{-O-}\Phi\text{-I-}\Phi]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ | $[(\Phi)_3\text{S}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ |
| | $[(\Phi)_2\text{S-}\Phi\text{-O-C}_8\text{H}_{17}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4]^-$ | $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-}\Phi)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ |
| | $[(\Phi)_3 \text{S}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{OCF}_3)_4]^-$ | $[(\Phi\text{-CH}_3)_2\text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ |
| 20 | $[(\Phi\text{-CH}_3)_2 \text{I}]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_4\text{OCF}_3)_4]^-$ | $[\text{CH}_3\text{-}\Phi\text{-I-}\Phi\text{-CH}(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ |
| | . (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - toluène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ | |
| | . (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - méthyl-1-naphtalène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ | |
| | . (η^5 - cyclopentadiényle) (η^6 - cumène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ | |

Comme autre référence littéraire pour définir les borates d'onium 1) et 2) et les borates de sels organométalliques 4), sélectionnés comme photoamorceur dans le cadre de l'utilisation SPL selon l'invention, on peut citer tout le contenu des demandes de brevet EP 0 562 897 et 0 562 922. Ce contenu est intégralement incorporé par référence dans le présent exposé.

Comme autre exemple de sel d'onium utilisable comme photo-amorceur C, on peut citer ceux divulgués dans les brevets américains US 4 138 255 et US 4 310 469 (CRIVELLO).

On peut également utiliser d'autres photo-amorceurs cationiques, e. g. :

- 5 - ceux commercialisés par UNION-CARBIDE (photo-amorceur 6990 et 6974 triarylsulfonium hexafluoro-phosphate et hexafluoroantimonate),
- les sels d'iodonium hexafluorophosphate ou hexafluoro-antimonate,
- ou les sels de ferrocénium de ces différents anions.

Les photo-amorceurs radicalaires utilisés sont à base de benzophénones.

10 On peut citer, à titre d'exemples, ceux commercialisés par CIBA-GEIGY:

- IRGACURE 184,
- IRGACURE 500,
- DAROCURE 1173,
- IRGACURE 1700,
- 15 - DAROCURE 4265,
- IRGACURE 907,
- IRGACURE 369,
- IRGACURE 261,
- IRGACURE 784 DO,
- 20 - IRGACURE 2959,
- IRGACURE 651.

Les photo-amorceurs radicalaires peuvent contenir un ou plusieurs atomes de phosphore, comme ceux commercialisés par CIBA-GEIGY (IRGACURE 1700) ou BASF (LUCIRIN TPO).

25 Conformément à l'invention, les proportions en composés A, B, C sont les suivantes :

- A : 59-97,99 %, de préférence 70-97,9 %,
- B : 39-1 %, de préférence 29-1 %;
- C : 2-0,01 %, de préférence 1-0,1 %.

30 Diverses associations sont possibles en ce qui concerne la matrice A et le diluant B de la composition selon l'invention.

De préférence, cette dernière comprend:

- une matrice (A) à base d'un mélange d'au moins l'une des espèces suivantes : époxydes (α_1), acrylates (α_2), vinyléthers (α_3), polyols (α_4), de préférence (α_1) et (α_2),
- 5 - et un diluant silicone (B) dont les frB sont époxy et/ou acrylate et/ou vinyléther et/ou hydroxy, de préférence époxy et/ou acrylate.

Il va de soi que, dans le cas où les espèces mises en oeuvre sont (α_1) et/ou (α_3), alors le photo-amorceur (C) est du type cationique, tandis que, pour les espèces (α_2) et (α_4) le photo-amorceur (C) est radicalaire.

- 10 En pratique, on pourra ainsi, par exemple, associer des monomères et/ou des oligomères et/ou polymères de la matrice A à fonctions frA époxy et acrylate, avec un premier diluant B à fonctions époxy et un second diluant B à fonctions acrylate.

- 15 Selon une variante, les fonctions frA époxy et acrylate peuvent être portées par des comonomères différents de la matrice A.

Avantageusement, le photo-amorceur C est employé en solution dans un solvant organique (accélérateur), de préférence choisi parmi les donneurs de protons et, plus préférentiellement encore, parmi les groupes suivants : alcools isopropyliques, alcools benzyliques, diacétone alcool, lactate de butyle et leurs mélanges.

- 20 Outre le ou les photo-amorceurs C, la composition selon l'invention peut comprendre, éventuellement, au moins un photo-sensibilisateur D sélectionné parmi les produits (poly)aromatiques - éventuellement métalliques - et les produits hétérocycliques et, de préférence, choisis dans la liste de produits suivants :
- 25 phénothiazine, tétracène, pérylène, anthracène, diphényl-9-10-anthracène, thioxanthone, 2-chlorothioxanthen-9-one, 1-chloro 4 propoxy 9H-thioxanthen-9-one, isopropyl-OH-thioxanthen-9-one, mélange isomères 2 et 4, 2-isopropyl-9H - thioxanthen-9-one, benzophénone, [4-(4-méthylphénylthio)phényl]phénylméthanone, 4-benzyl-4'-méthyldiphénylsulphide, acétophénone, xanthone, fluorénone, anthraquinone, 9,10-diméthylantracène, 2-éthyl-9,10-diméthylxyanthracène, 2,6-
- 30 diméthyl-naphtalène, 2,5-diphényl-1-3-4-oxadiazole, xanthopinacol, 1,2-benzanthracène, 9-nitro-anthracène, et leurs mélanges.

Par quantité efficace de système amorceur, on entend, au sens de l'invention, la quantité suffisante pour amorcer la réticulation. Avantageusement, cette quantité efficace correspond à 1.10^{-4} à 1, de préférence de 1.10^{-3} à 1.10^{-1} et, plus préférentiellement encore de 1.10^{-3} à 1.10^{-2} moles de photo-amorceur pour 1 mole de frA et frB.

En cas d'utilisation d'un photo-sensibilisateur D, les gammes de concentration appropriées pour ce dernier sont de :

- 1.10^{-4} à 1.10^{-1} mole/mole de frA et frB,
- de préférence de 1.10^{-4} à 1.10^{-2} mole/mole de frA et frB,
- 10 - et, plus préférentiellement encore, de 1.10^{-4} à 1.10^{-3} mole/mole de frA et frB.

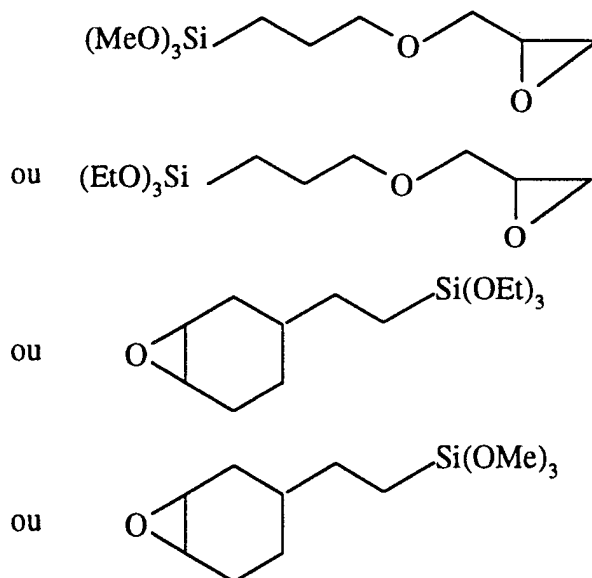
Pour illustrer ce que peuvent être les ingrédients facultatifs, que sont les pigments E dans la composition selon l'invention, on citera, par exemple, les produits suivants : dioxyde de titane, kaolin, carbonate de calcium, oxyde de fer noir, sels de baryum azotés, pigments aluminium, borosilicate de calcium, violet carbanzole, pigments azoïques, oxyde de fer rouge, oxyde de fer jaune, diazo, naphthol, noir de carbone, bayrite, dianisidine, monoarylide, pyrazolone, toluidine, calcium rouge, sels de Ca azotés, sels de Ba azotés, diarylide, monoarylide, phtalocyanine, benzimidazoline, poudre de bronze, rhodamine.

Les compositions pigmentées selon l'invention sont, e. g., des encres. Le dioxyde de titane permet d'obtenir une encre blanche.

S'agissant des autres additifs facultatifs F, on peut mentionner, à titre d'exemples, des colorants, des charges (silicones ou non), des tensioactifs, des charges minérales de renforcement (siliceuses ou non), des bactéricides, des inhibiteurs de corrosion, des bases liantes, des composés organosiliciés ou des composés époxydés, tels que des alcoxysilanes, époxycycloaliphatiques ou époxyétheraliphatiques.

Concernant plus particulièrement le cas des vernis, ceux-ci sont, bien entendu, exempts de pigments dans le cas où il s'agit de vernis clairs. De manière générale, les vernis comprennent au moins un tensioactif et, avantageusement, une association particulière de produits monomères, oligomères et polymères dans la matrice A, à savoir au moins un époxyde cyclo aliphatique et, éventuellement, au moins un époxyde issu de la condensation du bis-phénol A et d'une épichlorhydrine.

De manière connue en soi, les vernis peuvent inclure dans leurs compositions : des agents de flexibilisation et/ou des agents de nivellement (produits commercialisés par BYK CHEMIE ou EFKA CHEM., par exemple BYK 306, 307, 361, EFKA 31, EFKA 35) et/ou des agents promoteurs d'adhérence : e. g. silanes du type GLYMO :



10 Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, le ou les agents de flexibilisation et/ou le ou les agents de nivellement et/ou le ou les promoteurs d'adhérence, peuvent comprendre, en tout ou partie, le diluant réactif **B**, e. g. de formule I.1, tel que décrit supra.

Le diluant **B** peut donc assumer les fonctions remplies par ces différents additifs fonctionnels. Cette multifonctionnalité est d'autant plus intéressante qu'elle ne
15 nécessite pas de surcharge en diluant **B**. Des doses faibles suffisent.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un diluant silicone **B**, tel que défini ci-dessus, pour la préparation d'une composition de préférence une encre ou un vernis, polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de
20 préférence actinique et/ou par faisceau d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, ladite composition comprenant, en outre, les composés **A** et **C** et, éventuellement, **D**, **E** et **F** visés ci-dessus.

Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir tous ses avantages et entrevoir quelques unes de ses variantes de réalisation.

5

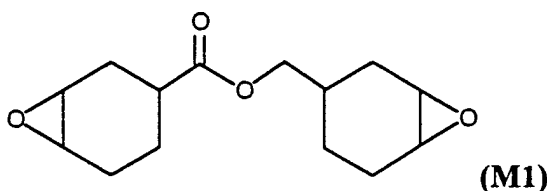
EXEMPLES

I - MATIERES PREMIERES :

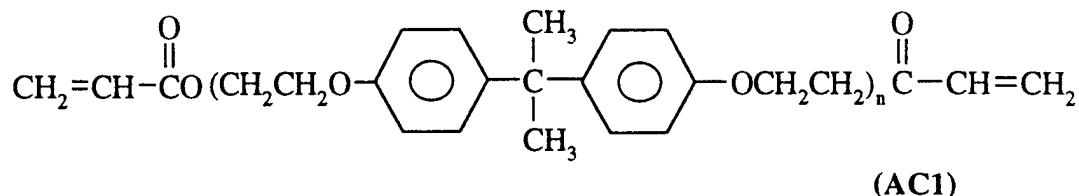
I.1 - MATRICE (A) :

10

- $\alpha_{1,1}$ - Monomères à frA = époxy :



(M1) est commercialisé par la société UNION-CARBIDE (UVR 6105 et 6110).

15 - α_2 - frA : oligomère/époxyacrylate du type :

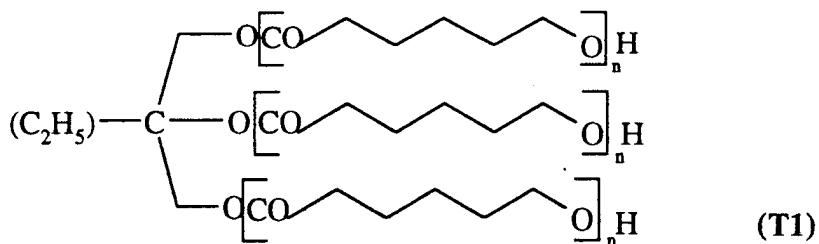
Bisphénol à époxydiacrylate oligomère (EBECRYL 600).

- α_2 - Monomères à frA = acrylate :

20

Mélange d'acrylate oligomère trifonctionnel obtenu à partir du glycérol et de polyester commercialisé, par exemple, par l'UNION CHIMIQUE BELGE (UCB) (EBECRYL 810) (AC2).

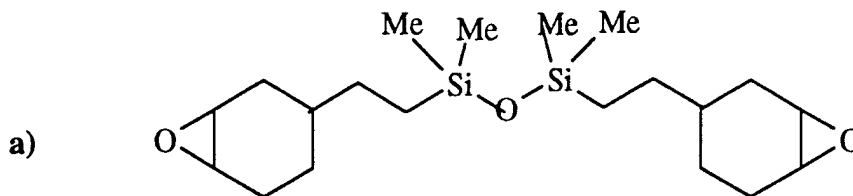
- α_4 - Monomères à frA = OH :



(T1) est commercialisé par la Société UNION CARBIDE (TON 301).

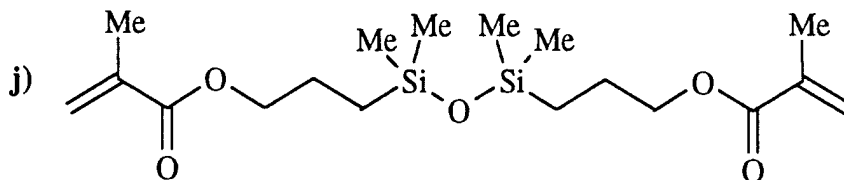
I.2 - DILUANT (B) :

5 1)



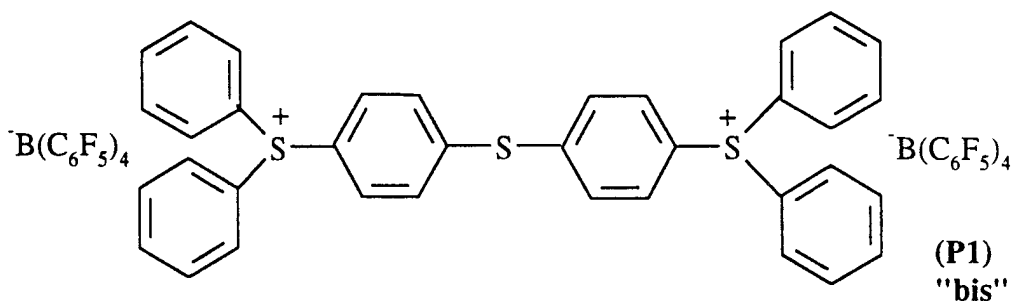
Ce siloxane a) peut être obtenu par hydrosilylation du vinylcyclohexène-monoxide par le tétraméthyl-dihydrogène-1,3-disiloxane, à un point éclair de 200°C.

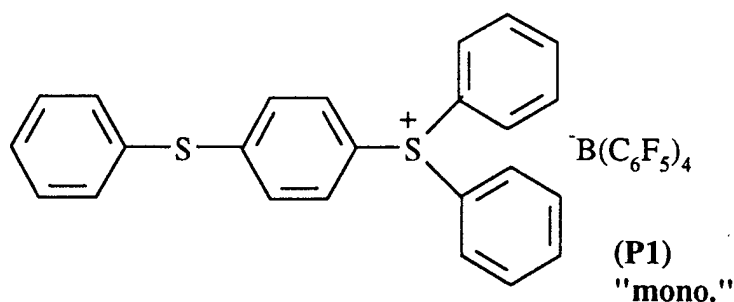
10 2)



I.3 - PHOTO-AMORCEUR C :

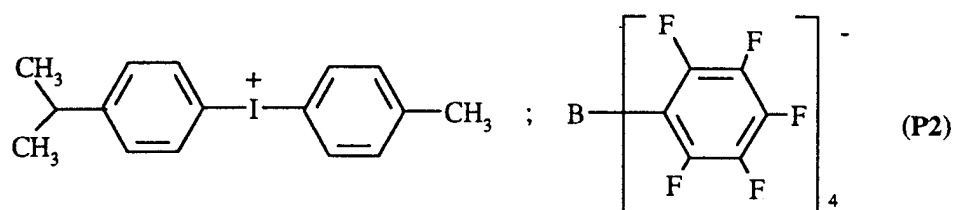
Photo-amorceur (P1) (bis + 90% p/p et mono. 10 % p/p)





à 20 % dans le lactate de butyle.

Le photo-amorceur cationique utilisé a la formule suivante :



5 Le photo-amorceur radicalaire (P3) utilisé est celui commercialisé par CIBA-GEIBY (DAROCURE 1173).

P2 est soluble dans P3.

P1, P2, P3 sont utilisés sous forme de solution dans le lactate de butyle ou l'isopropanol.

10

I.4 - PHOTOSENSIBILISATEUR (D) :

CPTX = chloro-1-propoxy-4-thioxanthone.

I.5 - PIGMENT (E) :

15 Base pigmentaire concentrée. Une base pigmentaire concentrée est obtenue par dispersion de :

- 700 parties d'oxyde de titane de type rutile commercialisé par DUPONT (R960),
- 3,5 parties d'un dispersant commercialisé par ZENECA (SOLSPERSE 24000C)
- 296,5 parties de résine époxyde cycloaliphatique (M1) commercialisée par UNION-CARBIDE (UVR6105),

20

dans un réacteur de capacité 2 litres muni d'une agitation centrale tripales.

La base pigmentaire concentrée est obtenue par mélange ½ heure après coulée de la poudre d'oxyde de titane sur le mélange résine/dispersant préchauffé à 40°C.

5 *I.6 - AUTRES ADDITIFS (F) :*

- Agent de nivellement commercialisé par la Société BYK (BYK 306, BYK 307 ou BYK 361) ou par la Société EFKA (EFKA 35).
- Agent mouillant à base de silicone polyéther commercialisé par la Société OSI (SILWET L 7640 ou L7644).

10

II - EVALUATION DES PROPRIETES DE LA COMPOSITION.

- *Test RAPRA - vitesse de réticulation :*

15 Une illustration des différentes vitesses de réticulation est donnée à partir de films de 4 à 25 µm d'épaisseur obtenus sur un banc UV équipé d'une lampe FUSION de type H. On enregistre la vitesse de réticulation à une vitesse de défilement donnée et à une dose d'irradiation mesurée. On peut également réticuler en couche épaisse de 2 mm à partir d'une lampe à arc haute pression Hg reliée à une fibre optique de 8 mm de diamètre, commercialisée par la

20 Société EFOS (ULTRACURE 100SS). La fibre optique est reliée à la cuve de mesure d'un appareillage RAPRA (VNC ou Vibrating Needle Curemeter). L'aiguille vibrante plonge dans la matrice époxy (1 cm³) et on mesure une différence de potentiel selon le degré de réticulation à une fréquence donnée de vibration, qui est de 40 Hz. Lorsqu'on irradie, le milieu atteint le point de gel

25 très rapidement. Cela se traduit par une variation du potentiel mesuré. On enregistre la courbe de variation de potentiel tout au long de l'exposition UV et on reporte la valeur du temps qui correspond à 95 % de la variation totale (T95), soit par exemple de 0,6 minutes dans la **fig. 1** annexée.

30

- *Test à la MEK :*

5 Ce test à la méthyléthylcétone MEK consiste à mesurer le nombre d'aller-retour que l'on peut effectuer à la surface du vernis avec un papier (ouate cellulose) imbibé de méthyléthylcétone (MEK) avant que le vernis ne soit complètement dégradé.

- *Flexibilité des couches par pliage sur mandrin cylindrique selon la norme AFNOR n° T30-040.*

10 **EXEMPLE 1 :**

Le diluant **a** est parfaitement miscible dans la matrice époxy (**M1**) ou polyol (**T1**).

On étudie le comportement de la réticulation sous lumière ultra-violette de différentes formulations en présence d'un borate de sulfonium de formule (**P1**).

15 Les trois formulations réalisées comprennent :

- (F1)	5	p	(a)
	95	p	(M1)
- (F2)	10	p	(a)
	90	p	(M1)
20 - (F3)	20	p	(a)
	80	p	(M1)
- (FT) formulation témoin	100	p	(M1)

25 On rajoute, dans ces formulations, 0,5 p d'un agent mouillant à base de silicone polyéther commercialisé par la Société OSI (SILWET L7640 ou L7644) et une solution de photo-amorceur dans le lactate de vinyle, de façon à avoir une concentration donnée dont la valeur est précisée plus loin dans le tableau 1.

30 On étudie la réticulation en couche épaisse (RAPRA (V. N. C.)) et en couche mince. Des films de 5, 10, 20 µm sont réalisés à l'aide de barres d'enduction filetées (Bar 0, 2 ou 3) sur un support aluminium. On utilise quelques gouttes de composition et on dégraisse le support aluminium par un nettoyage au propanol ou à l'isopropanol.

Des essais de réticulation à l'aiguille vibrante sont réalisés dans une cuve de dimension 10 x 10 x 40 mm à l'aide de 1 cm³ de composition versée dans la cuve. Le fond de la cuve est relié à une lampe à vapeur de mercure (haute pression) par l'intermédiaire d'une fibre optique. L'aiguille plonge jusqu'à 2 mm du fond de la cuve qui reçoit le faisceau de lumière.

Les résultats obtenus lors des différents essais de réticulation à l'exposition de la lumière ultraviolette sont rassemblés tableau I infra.

Avec la lampe FUSION (type "H"), on enregistre la durée minimale d'exposition à une vitesse de défilement donnée pour passer de l'état liquide à l'état solide non collant.

On définit, également, le degré de réticulation des films obtenus par le test à la méthyléthylcétone (MEK). Avec la lampe à arc à vapeur de mercure, dans le cas de la réticulation en couche épaisse de 2 mm au RAPRA (aiguille vibrante), on enregistre la durée minimale d'exposition pour atteindre 95 % de réticulation (T 95 défini ci-dessus).

TABLEAU I

Essai	Photo-amorceur	Lampe "H" (FUSION) (120W/cm) *	MEK (test)**	Rapra (V.N.C) dose : 1,1J/cm ² T95 en s
F1 (5 µm) F1 (10 µm) F1 (10 µm)	2,5.10 ⁻³ mol/l	> 52 m/mn 52 m/mn 3 passes 23 m/mn 2 passes	4h / > 200 4h / > 200 4h / > 200	245
F2 (5 µm) F2 (10 µm) F2 (10 µm)	2,5.10 ⁻³ mol/l	> 52 m/mn 52 m/mn 3 passes 23 m/mn 2 passes	4h / > 200 4h / > 200 4h / > 200	245
F3 (5 µm) F3 (10 µm) F3 (10 µm)	2,5.10 ⁻³ mol/l	> 52 m/mn 52 m/mn 3 passes 23 m/mn 2 passes	4h / > 200 4h / > 200 4h / > 200	210
FT (5 µm) FT (10 µm) FT (10 µm)	2,5.10 ⁻³ mol/l	> 52 m/mn 52 m/mn 3 passes 23 m/mn 2 passes	4h / > 200 4h / > 200 4h / > 200	245

* passes = nombre de passages nécessaires à la vitesse considérée pour obtenir un touché sec en surface,

** MEK : > 200. Au bout de 100 aller-retours le film est toujours intact. Durée de stockage à 20°C après irradiation au bout de laquelle la mesure est faite.

Toutes les formulations additivées réticulent parfaitement en présence de ce silicone époxydé dont la viscosité est de 50 mPa.s.

5

EXEMPLE 2 :

On compare, désormais, la vitesse de réticulation et la nature du réseau obtenu après ajout de T1 dans la matrice (A) en plus de M1 qui permet d'améliorer la flexibilité de la résine après réticulation.

10

Le rapport [OH]/[époxy] = 1/4.

La nouvelle formulation témoin (F'T) devient :

- 85 p de (M1),

- 15 p de (T1).

15 On ajoute différentes quantités de diluant silicone (a) :

- (F'1) 80,75 p de (M1),

14,25 p de (T1),

5 p de (a),

- (F'2) 76,5 p de (M1),

20 13,5 p de (T1),

10 p de (a),

- (F'3) 68 p de (M1),

12 p de (T1),

20 p de (a).

25 On ajoute 0,5 p du même agent mouillant (SILWET L7640) que dans l'exemple précédent et une quantité connue fixée de photoamorceur.

On utilise les mêmes lampes que précédemment.

Les résultats obtenus au cours des différents essais sont rassemblés tableau II infra.

30

TABLEAU II

Essai Film (e μm)	Photo- amorçeur	Lampe "H" (FUSION) (120W/cm)*	MEK (test)**	Résistance Impact 24h inch-2l	Dureté crayon/ persoz 24 h
F'1 (20 μm)	5.10^{-3} mol/l	3 m/mn : 1 pass.	1h / 100	15	H/269
F'2 (20 μm)	5.10^{-3} mol/l	8 m/mn : 1 pass.	1h / 88	20	H/250
F'3 (20 μm)	5.10^{-3} mol/l	23 m/mn : 1 pass.	1h / 80	30	H/346
F'T (20 μm)	5.10^{-3} mol/l	3 m/mn : 1 pass.	1h / 130	10	H/230

* 1 pass. : vitesse de défilement limite du convoyeur qui permet d'obtenir un touché
5 sec en surface en un seul passage,

** MEK : durée de stockage à 20°C après irradiation au bout de laquelle la mesure est
faite (1 heure). Nombre d'aller-retours maximum limite que peut supporter le film.

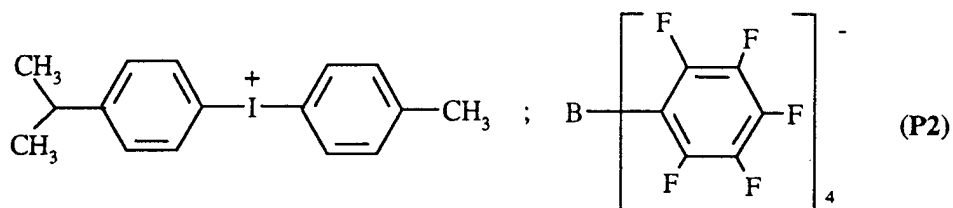
On voit, en particulier, que le silicone (a) permet d'augmenter la vitesse de
réticulation, la dureté des films, tout en améliorant la résistance à l'impact (devant).

10 En particulier, il n'est pas nécessaire d'ajouter beaucoup de silicone (a) ≤ 30 % p/p
pour obtenir un effet spectaculaire.

EXEMPLE 3 :

15 On évalue également l'incidence de (a) ajouté dans une matrice organique à base
d'époxydes cyclo-aliphatiques (M1), de polyol (T1) et en présence d'un agent de
nivellement (BYK 306).

Dans cet exemple, le photo-amorçeur est un borate d'iodonium de formule (P2) ajouté
en solution à 33 % p/p dans l'isopropanol :



Les formulations suivantes ont été évaluées au RAPRA (cf. tableaux III et tableau IV) pour 0,5 % et 1 % de photo-amorceur, respectivement.

5 TABLEAU III

Référence	F4	F5	F6
M 1%	82,7	66,1	57,45
T 1%	14,7	11,6	10,40
Byk 306 %	1,1	0,8	0,65
P2 %	0,5	0,5	0,5
a) en %	0	20	30
Isopropanol %	1,0	1,0	1
Rapra (V.N.C) dose 0,4 J/cm ² T95 s	690	510	420

TABLEAU IV

Référence	F7	F8	F9
M1 %	81,4	64,8	56,3
T1 %	14,7	11,4	10,1
Byk 306 %	1,1	0,8	0,6
P2 %	1	1	1
a) en %	0	20	30
Isopropanol %	2	2	2
Rapra (V.N.C) dose 0,4 J/cm ² T95 s	180	150	130

EXEMPLE 4 : Formulation et évaluation d'encre blanches renfermant un diluant réactif du type de ceux revendiqués selon l'invention.

Cette base pigmentaire concentrée est formulée avec ou sans diluant siloxane (a).

5

TABLEAU V

Référence	F10	F11
Base pigmentaire E conc. %	78	78
Diluant a) en %	10	0
T1 %	0	5
M1 %	7,9	12,9
BYK 361 %	1,5	1,5
P2 %	1	1
CPTX * %	0,6	0,6
Isopropanol %	1	1

* CPTX = chloro1propoxy4thioxanthone utilisée comme photo-sensibilisateur.

- 10 Le photo-amorceur est ajouté sous la forme d'une solution isopropanolique.
Les différents constituants sont ajoutés et mélangés jusqu'à dissolution complète de la thioxanthone CPTX, avant rajout de la base pigmentaire concentrée.
Le séchage des encres est évalué sur un banc UV de la société FUSION muni d'une lampe au mercure dopée au gallium . Cette lampe, qui a une puissance de 120W/cm a été
- 15 étalonnée à l'aide d'une cellule Powerpuck de la société EIT, de façon à déterminer l'intensité et la dose reçue en fonction de la vitesse de défilement du banc.

A la vitesse de défilement de 23 m/mn l'échantillon reçoit :

$$\begin{aligned} \text{UVA}(320-390 \text{ nm}) &= 0,157 \text{ J/cm}^2 ; \text{UVB}(280-320 \text{ nm}) = 0,068 \text{ J/cm}^2 ; \\ \text{UVC}(250-260 \text{ nm}) &= 0,013 \text{ J/cm}^2 ; \text{UVV}(390-440 \text{ nm}) = 0,490 \text{ J/cm}^2 . \end{aligned}$$

- 20 A la vitesse de défilement de 43 m/mn l'échantillon reçoit :

$$\begin{aligned} \text{UVA}(320-390 \text{ nm}) &= 0,088 \text{ J/cm}^2 ; \text{UVB}(280-320 \text{ nm}) = 0,038 \text{ J/cm}^2 ; \\ \text{UVC}(250-260 \text{ nm}) &= 0,006 \text{ J/cm}^2 ; \text{UVV}(390-440 \text{ nm}) = 0,416 \text{ J/cm}^2 . \end{aligned}$$

On mesure la résistance aux solvants des encres obtenues après séchage de films de $12\mu\text{m} \pm 3$, en mesurant le nombre d'aller-retours nécessaires effectués à l'aide d'un chiffon imbibé de solvant pour désagréger la couche d'encre, 1 heure après exposition et 24 heures après exposition. Dans ce cas le solvant utilisé est de la méthyléthylcétone (MEK).

TABLEAU VI

Vitesse ; formulation	23 m/mn ; F10	23 m/mn ; F11	43 m/mn ; F10	43 m/mn ; F11
Réticulation	OK 1 passe	OK 1 passe	OK 1 passe	OK 1 passe
MEK (1h)	70	25	30	5
MEK (24h)	>200	80	>200	50
Ø (mm) plus petit cylindre du mandrin	3 mm	3 mm	3 mm	3 mm

10

EXEMPLE 5 : Formulations hybrides de la matrice (A) à base époxy/acrylate avec un diluant époxy.

Le tableau VII ci-après donne les compositions des essais F12 à F17.

15

20

TABLEAU VII

Réactifs (%)		F12	F13	F14	F15	F16	F17
Matrice A	(AC2)	97	96	30	30	30	76
	M1	0	0	56	53,4	39	0
	T1	0	0	10	9,6	7	0
Diluant a)	O	0	0	0	0	20	20
Photo- amorceur	P2	0	1	1	1	1	1
	P3	3	3	3	3	3	3
	Iso- propanol	0	0	0	3	0	0

Séchage de ces formulations hybrides :

- 5 Le séchage des encres est évalué sur un banc UV de la Société IST muni de deux lampes de 200W/cm. Une lampe au mercure dopée gallium et une lampe au mercure non dopée.

A la vitesse de défilement de 23 m/mn l'échantillon reçoit :

- 10 UVA(320-390 nm) = 0,372 J/cm² ; UVB(280-320 nm) = 0,334 J/cm² ;
UVC(250-260 nm) = 0,044 J/cm² ; UVV(390-440 nm) = 0,662 J/cm².

A la vitesse de défilement de 43 m/mn l'échantillon reçoit :

- UVA(320-390 nm) = 0,145 J/cm² ; UVB(280-320 nm) = 0,145 J/cm² ;
UVC(250-260 nm) = 0,018 J/cm² ; UVV(390-440 nm) = 0,343 J/cm².

- 15 A la vitesse de 100 m/mn, l'étalonnage n'est pas significatif, compte tenu du délai de réponse de la cellule. On mesure la résistance aux solvants des encres obtenues après séchage de films de 12 µm sur aluminium (Bar n° 2) en notant le nombre d'aller-retours nécessaires effectués à l'aide d'un chiffon imbibé de solvant pour désagréger la couche d'encre après ½ heure. Dans ce cas, le solvant utilisé est de la méthyléthylcétone (MEK).
Les résultats d'évaluation sans couverture d'azote sont les suivants.

TABLEAU VIII

Réactifs (%)	F12	F13	F14	F15	F16	F17
V (m/mn)	100	100	100	100	100	100
MEK	> 100	> 100	40	40	50	40
Adhésion *	3	3	1	1	0	0
V (m/mn)	50	50	50	50	50	50
MEK	> 100	> 100	70	90	100	80
Adhésion	3	3	1	1	3	3

* Adhésion selon NFT 30038 : 5 + 0 % d'adhésion,

5

0 = 100 % d'adhésion.

Le diluant siloxane (a) permet, grâce à sa faible viscosité, de faciliter l'étalement sur le support et le mélange des constituants.

Les formules, utilisant le diluant réactif noté (a) ont un comportement particulièrement intéressant au séchage. Elles conduisent à une meilleure adhérence sans perte majeure de vitesse de prise et de résistance au solvant.

10

EXEMPLE 6 : Formulations radicalaires avec une matrice (A) à base d'acrylates.

15 Le séchage des encres est évalué sur un banc UV de la Société IST muni de deux lampes de 200 W/cm. Une lampe au mercure dopée gallium et une lampe au mercure non dopée.

L'étalonnage des lampes est le même que précédemment.

Les formules utilisées sont décrites dans le tableau IX ci-dessous.

20

25

TABLEAU IX

Réactifs %		F18	F19	F20	F21
Matrice A	(AC1)	97	96	0	28,5
	(AC2)	0	0	85,3	59
Diluant j)		0	0	10,9	7,5
Photo-amorceur P3		3	4	3,7	5
V (m/mn)		100	100	100	100
MEK		no surface cure	no surface cure	no surface cure	35
Adhésion *		pas concerné	pas concerné	5	5
V (m/mn)		50	50	50	5
MEK		no surface cure	no surface cure	10	60
Adhésion		pas concerné	pas concerné	5	5

* Adhésion selon NFT 30038 : 5 = 0 % d'adhésion,

5

0 = 100 % d'adhésion.

Les résultats d'évaluation sans couverture d'azote sont les suivants.

Le diluant siloxane (P) permet une très bonne incorporation de AC1 sans nuire à la polymérisation.

E. éventuellement au moins un pigment,

F. éventuellement au moins un autre additif.

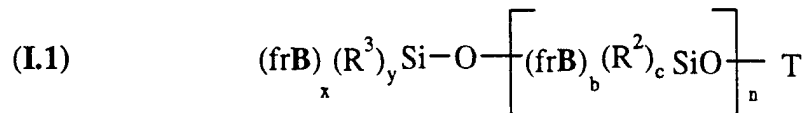
2 - Composition selon la revendication 1, caractérisée :

- 5
- en ce que les époxydes cycloaliphatiques ne sont pas exclus de la liste des constituants possibles pour la matrice (A),
 - et en ce que le diluant (B) présente une concentration en métal inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence à 50 ppm et, plus préférentiellement encore, à 20 ppm.

10 3 - Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le diluant (B) a une coloration inférieure ou égale à 200 Hazen, de préférence à 150 Hazen et, plus préférentiellement encore, à 100 Hazen et/ou est soluble à raison d'au moins 5 %, de préférence au moins 10 % et, plus préférentiellement encore, au moins 20 % en poids dans la matrice A.

15 4 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le diluant silicone B est obtenu par hydrosilylation d'un synthon porteur d'une fonction éthyléniquement insaturée et d'une fonction FrA à l'aide d'une huile silicone, en présence d'une composition catalytique hétérogène comprenant un métal choisi parmi le groupe constitué de Co, Rh, Ru, Pt, Ni déposé sur support inerte.

20 5 - Composition selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, caractérisée en ce que le diluant (B) répond à au moins l'une des formules générales suivantes :

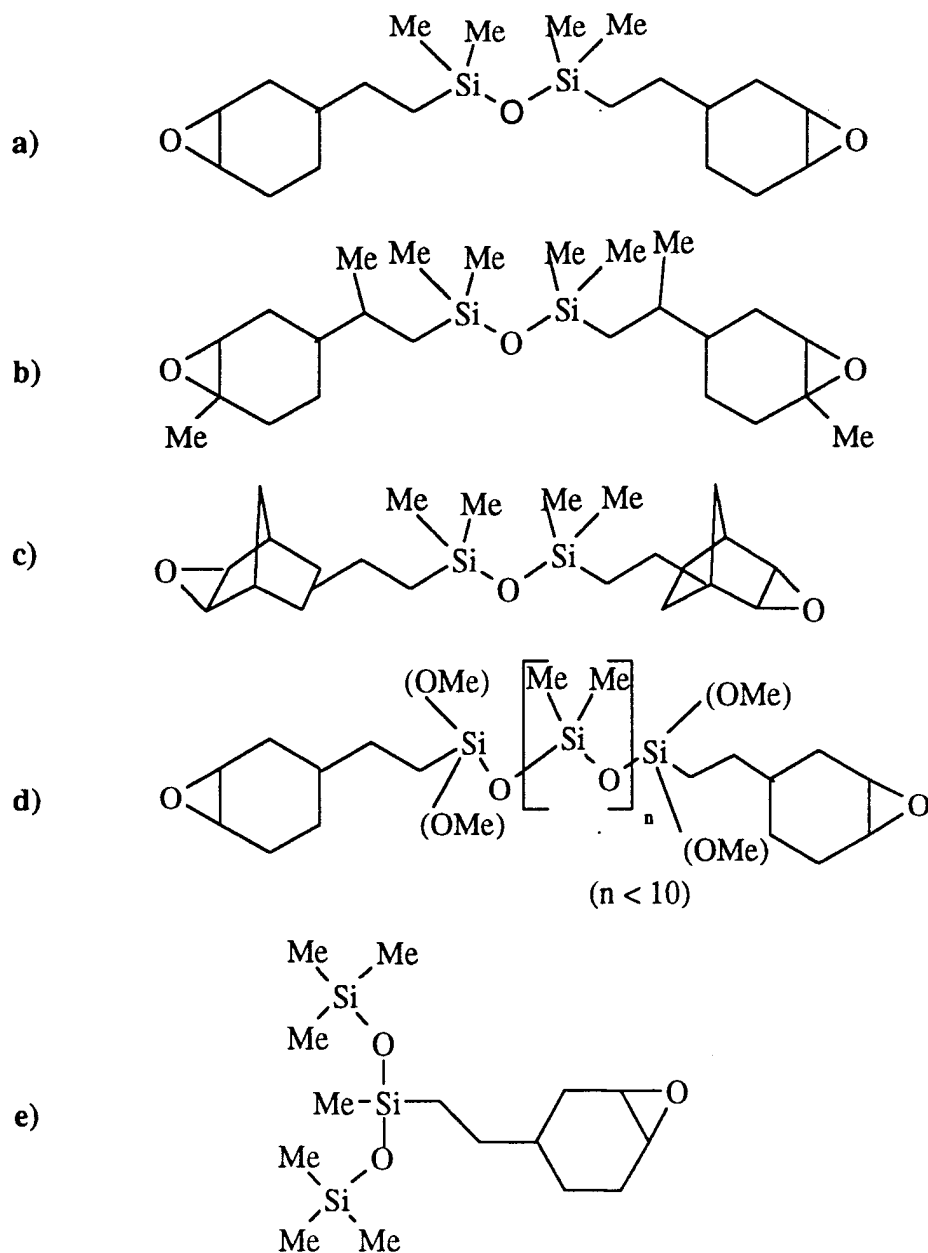


dans laquelle :

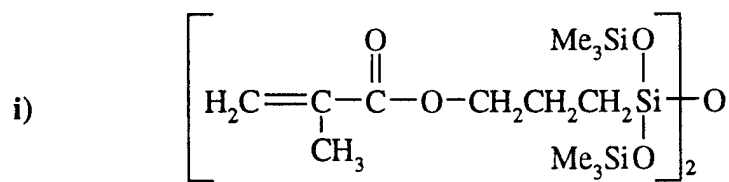
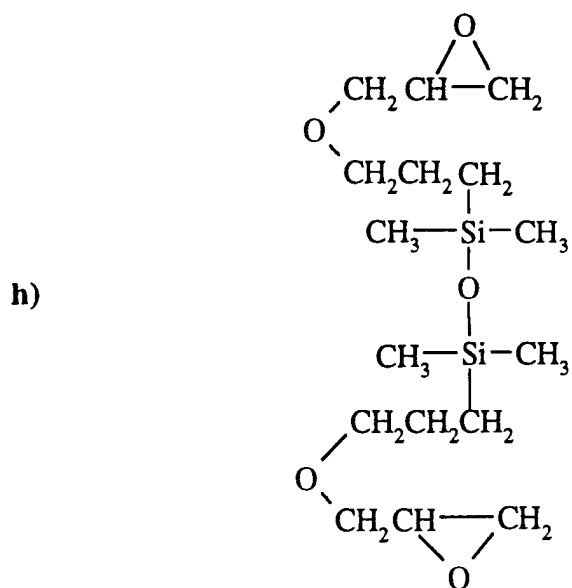
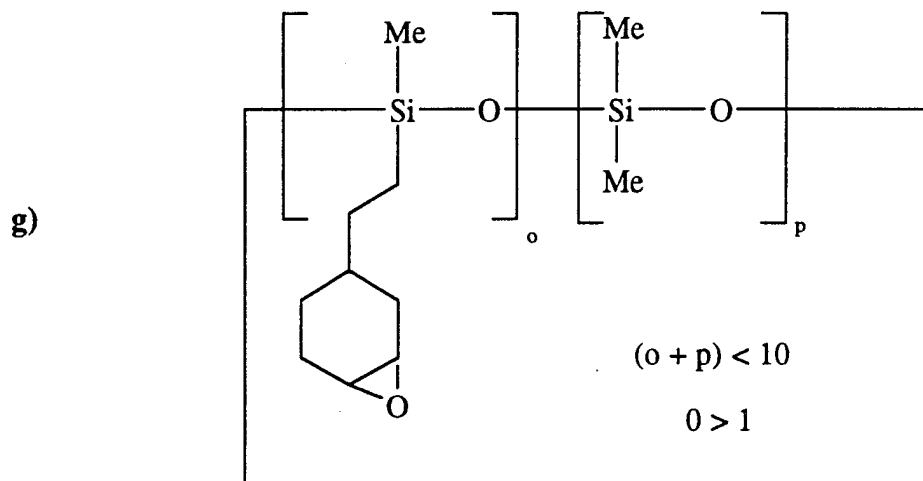
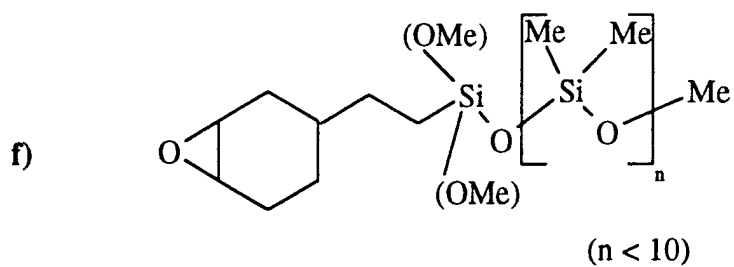
- 25
- $\text{T} = \text{R}^3$ ou $\text{Si} (\text{R}^3)_u (\text{frB})_v$,
 - $x + y = 3$; $x = 1 \text{ à } 3$; $y = 0 \text{ à } 3$;
 - $b + c = 2$; $b, c = 0, 1$ ou 2 ;
 - $u + v = 3$; $u, v = 0 \text{ à } 3$;
 - $0 \leq n \leq 15$;

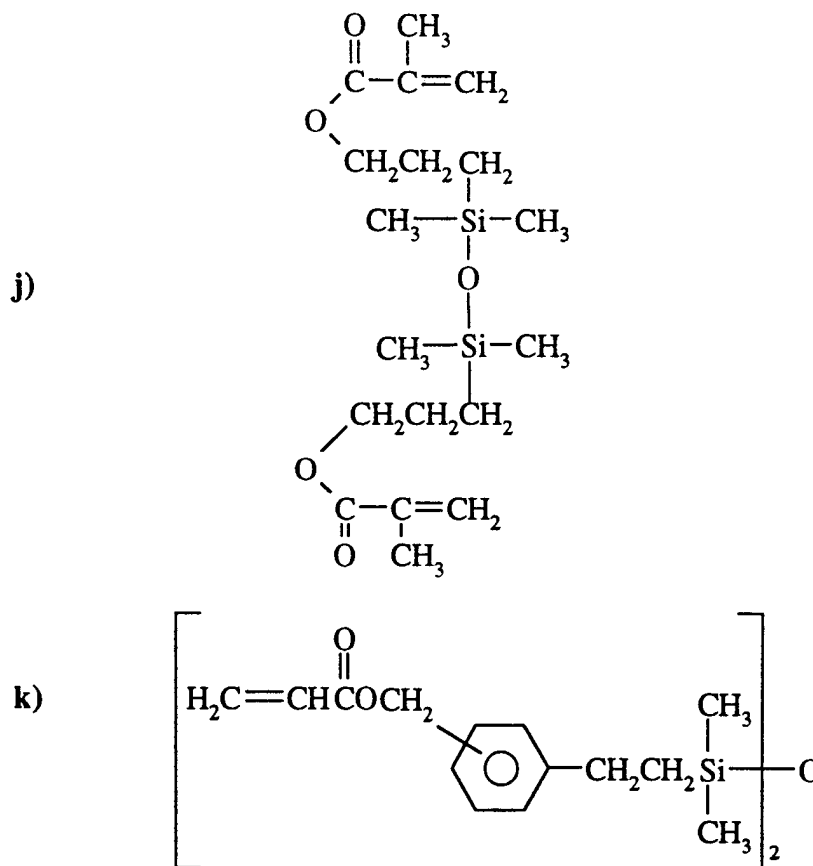
- alkylène linéaire ou ramifié en C₁-C₁₂, éventuellement substitué,
- ou arylène, de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en C₁-C₆,
- avec R⁷ = alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆.

5 7 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le diluant (B) est constitué par au moins un polysiloxane fonctionnalisé frB de formule suivante :



10

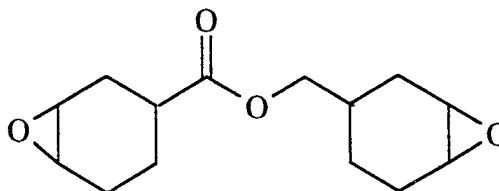




8 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les constituants de la matrice A_i appartiennent à au moins l'un des espèces suivantes :

α_{1.1}) **époxydes cycloaliphatiques**, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

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



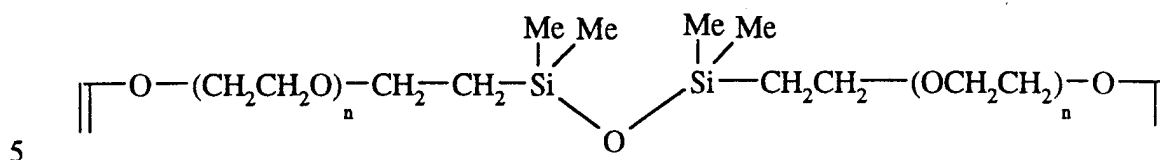
10

- ou Bis(3,4-époxydicyclohexyl)adipate, étant particulièrement préférés ;

α_{1.2}) **époxydes non cycloaliphatiques**, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

- les époxydes du type de ceux résultant de la condensation de Bis-phénol A et d'épichlorhydrine et du type :
 - di et triglycidyléthers de Bisphénol A alcoylé de 1,6 hexane diol, de glycérol, de néopentylglycol et de propane triméthylol,
 - ou diglycidyléthers de Bisphénol A,
 - les époxydes d'alpha-oléfines, époxydes NOVOLAC, huile de soja et de lin époxydés, polybutadiène époxydé, étant particulièrement préférés,
- 10 α_2) **acrylates**, pris à eux seuls ou en mélange entre eux ; e. g. :
- acrylates époxydés, de préférence l'oligomère de Bisphénol-A-époxydiacrylate (EBECRYL 600),
 - acrylo-glycéro-polyester, de préférence mélange d'oligomère d'acrylate trifonctionnel obtenu à partir de glycérol et de polyester (EBECRYL 810),
 - acrylates multifonctionnels, de préférence pentaérythritol triacrylate (PETA), triméthylol propane triacrylate (TMPTA), 1,6-hexanediol diacrylate (HDODA), triméthylolpropane éthoxylate triacrylate, thiodiéthylèneglycol diacrylate, tétraéthylène glycol diacrylate (TTEGDA), tripropylène-glycol diacrylate (TRPGDA), triéthylène-glycol diacrylate (TREGDA), triméthylpropane triméthacrylate (TMPTMA),
 - acrylo-uréthanes,
 - acrylo-polyéthers,
 - acrylo-polyesters,
 - polyesters insaturés,
 - acrylo-acryliques,
- 25 étant particulièrement préférés,
- 30 α_3) **alcényl-éthers**, linéaires ou cycliques, pris à eux seuls ou en mélange entre eux :

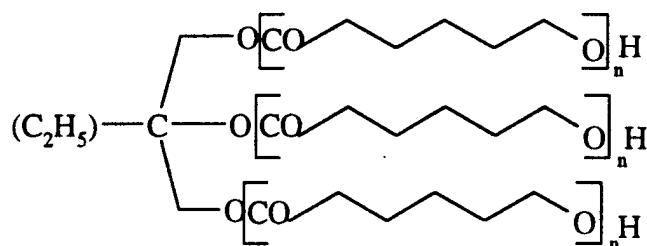
- les vinyl-éthers, en particulier l'éther de triéthylène glycol divinyle (RAPIDCURE® CHVE-3, GAF Chemicals Corp.), les éthers vinyliques cycliques ou les tétramères et/ou dimères d'acroléines et le vinyl-éther de formule suivante :



- les propényl-éthers,
 - et les butényl-éthers,
- étant tout spécialement préférés,

α₄) les polyols pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence le composé de formule donnée infra :

10



9 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les proportions en composés A/B/C sont les suivantes :

- 15
- A : 59-97,99 %, de préférence 70-97,9 %,
 - B : 39-1 %, de préférence 29-1 %;
 - C : 2-0,01 %, de préférence 1-0,1 %.

10 - Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée :

- 20
- en ce qu'elle comprend :
 - une matrice (A) à base d'un mélange d'au moins l'une des espèces suivantes : époxydes (α₁), acrylates (α₂), vinyléthers (α₃), polyols (α₄), de préférence (α₁) et (α₂),

- et un diluant silicone (**B**) dont les fr**B** sont époxy et/ou acrylate et/ou vinyléther et/ou hydroxy, de préférence époxy et/ou acrylate,
 - et en ce que, dans le cas où les espèces mises en oeuvre sont (α_1) et/ou (α_3), alors le photo-amorceur (**C**) est un polyaminoacide cationique, tandis que, pour les espèces (α_2) et (α_4) le polyaminoacide est radicalaire.
- 5

11 - Utilisation du diluant silicone (**B**), tel que défini dans l'une des revendications 1, 3, à 7, pour la préparation d'une composition de préférence une encre ou un vernis, polymérisable et/ou réticulable sous irradiation, de préférence actinique et/ou par faisceau d'électrons, par voie cationique et/ou radicalaire, ladite composition comprenant, en outre, les composés **A** et **C** et, éventuellement, **D**, **E** et **F** visés à la revendication 1.

10

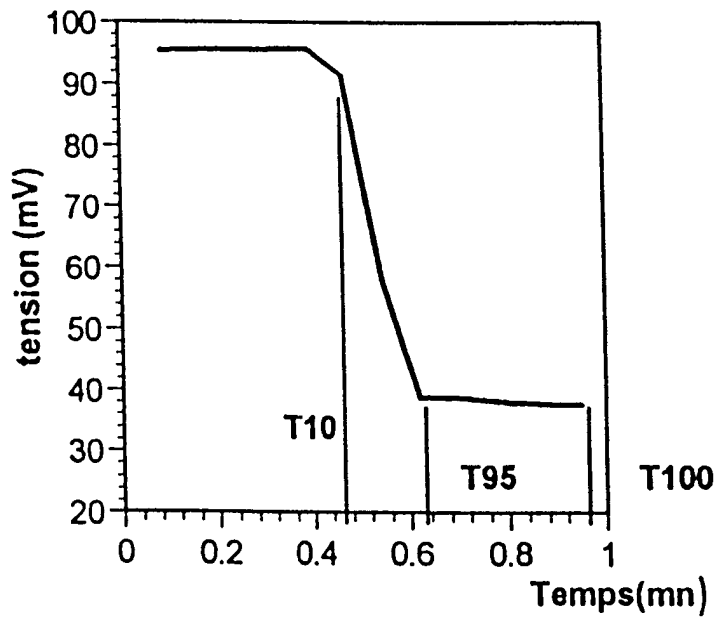


Fig 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 G03F7/075 C08G59/30

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G03F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 08238 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 April 1993 see claims ---	1-11
X	EP 0 389 927 A (GEN ELECTRIC) 3 October 1990 cited in the application see claims ---	1-11
X	EP 0 624 827 A (CIBA GEIGY AG) 17 November 1994 see claims ---	1-11
X	EP 0 739 945 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 30 October 1996 see claims ---	1-11
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "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 when the document is taken alone
- "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

Date of the actual completion of the international search

3 August 1998

Date of mailing of the international search report

12/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deraedt, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00566

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 229 251 A (BABICH EDWARD D ET AL) 20 July 1993 see claims ---	1-11
X	US 4 547 431 A (ECKBERG RICHARD P) 15 October 1985 see claims -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00566

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9308238 A	29-04-1993	US 5217805 A	08-06-1993
		AU 659222 B	11-05-1995
		AU 2666992 A	21-05-1993
		CA 2119464 A	29-04-1993
		DE 69220076 D	03-07-1997
		DE 69220076 T	13-11-1997
		EP 0608273 A	03-08-1994
		ES 2102520 T	01-08-1997
		JP 7500367 T	12-01-1995
		EP 0389927 A	03-10-1990
JP 3020374 A	29-01-1991		
JP 6089109 B	09-11-1994		
EP 0624827 A	17-11-1994	NONE	
EP 0739945 A	30-10-1996	JP 8301954 A	19-11-1996
		US 5750587 A	12-05-1998
US 5229251 A	20-07-1993	JP 2648807 B	03-09-1997
		JP 5100425 A	23-04-1993
		US 5457005 A	10-10-1995
US 4547431 A	15-10-1985	CA 1218494 A	24-02-1987
		JP 5087526 B	17-12-1993
		JP 60047064 A	14-03-1985

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Je Internationale No

PCT/FR 98/00566

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 G03F7/075 C08G59/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 G03F C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 93 08238 A (MINNESOTA MINING & MFG) 29 avril 1993 voir revendications ---	1-11
X	EP 0 389 927 A (GEN ELECTRIC) 3 octobre 1990 cité dans la demande voir revendications ---	1-11
X	EP 0 624 827 A (CIBA GEIGY AG) 17 novembre 1994 voir revendications ---	1-11
X	EP 0 739 945 A (DOW CORNING TORAY SILICONE) 30 octobre 1996 voir revendications ---	1-11
	-/--	



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"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 après la date de dépôt international ou 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 par rapport au document considéré isolément

"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

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 août 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Deraedt, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der le Internationale No

PCT/FR 98/00566

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 229 251 A (BABICH EDWARD D ET AL) 20 juillet 1993 voir revendications ---	1-11
X	US 4 547 431 A (ECKBERG RICHARD P) 15 octobre 1985 voir revendications -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le Internationale No

PCT/FR 98/00566

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9308238 A	29-04-1993	US 5217805 A	08-06-1993
		AU 659222 B	11-05-1995
		AU 2666992 A	21-05-1993
		CA 2119464 A	29-04-1993
		DE 69220076 D	03-07-1997
		DE 69220076 T	13-11-1997
		EP 0608273 A	03-08-1994
		ES 2102520 T	01-08-1997
		JP 7500367 T	12-01-1995
EP 0389927 A	03-10-1990	CA 2008848 A	30-09-1990
		JP 3020374 A	29-01-1991
		JP 6089109 B	09-11-1994
EP 0624827 A	17-11-1994	AUCUN	
EP 0739945 A	30-10-1996	JP 8301954 A	19-11-1996
		US 5750587 A	12-05-1998
US 5229251 A	20-07-1993	JP 2648807 B	03-09-1997
		JP 5100425 A	23-04-1993
		US 5457005 A	10-10-1995
US 4547431 A	15-10-1985	CA 1218494 A	24-02-1987
		JP 5087526 B	17-12-1993
		JP 60047064 A	14-03-1985