

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 118 965

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

②① N° d'enregistrement national :

21 00547

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 D 335/16** (2020.12), C 08 F 2/50, C 09 D 11/38,
133/08, C 08 L 33/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 20.01.21.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE SA — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.07.22 Bulletin 22/29.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : CICERON Philippe, DEMOULIN Kevin
et MELEC Pierre.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

☐ Demande(s) d'extension :

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤④ THIOXANTHONE POLYMÉRISABLE.

⑤⑦ La présente invention concerne un photoinitiateur po-
lymérisable, un procédé pour la préparation d'un photoinitia-
teur polymérisable, une composition polymérisable
comprenant un photoinitiateur polymérisable et un composé
éthyléniquement insaturé. L'invention concerne également
différentes utilisations du photoinitiateur polymérisable ou
de la composition polymérisable.

FR 3 118 965 - A1



Description

Titre de l'invention : THIOXANTHONE POLYMÉRISABLE

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne une thioxanthone polymérisable, un procédé pour la préparation d'une thioxanthone polymérisable, une composition polymérisable comprenant une thioxanthone polymérisable et un composé éthyléniquement insaturé. L'invention concerne également différentes utilisations de la thioxanthone polymérisable ou de la composition polymérisable.

Contexte de l'invention

[0002] Des compositions durcissables par un rayonnement contenant des composés éthyléniquement insaturés peuvent être polymérisées par exposition à un rayonnement, tel que de la lumière ultraviolette (UV). Pour un durcissement rapide et efficace, un photoinitiateur est souvent utilisé. Le photoinitiateur forme des espèces radicalaires lors de l'irradiation par des photons et initie la polymérisation par voie radicalaire libre de groupes insaturés, conduisant au durcissement du matériau.

[0003] Les photoinitiateurs de radicaux libres peuvent adopter différents modes d'action, et sont classés par mode d'action en tant que Photoinitiateurs de Type Norrish I et de Type Norrish II. Les photoinitiateurs de Type Norrish I se clivent lors de l'exposition à un rayonnement, produisant des espèces radicalaires qui sont capables d'initier la polymérisation de composés insaturés. Les photoinitiateurs de Type Norrish II sont des composés qui ne se fragmentent pas lors de l'exposition à un rayonnement et ainsi n'initieront typiquement pas la polymérisation en chaîne par des radicaux à moins qu'un coinitiateur soit présent. Lors de l'exposition à un rayonnement, une interaction entre le photoinitiateur de Type II et le coinitiateur conduit à la génération d'espèces radicalaires qui peuvent initier la polymérisation de résines durcissables par les UV.

[0004] Les photoinitiateurs de Type II les plus courants sont des diarylcétones telles que des benzophénones (par ex. le SpeedCure® BP disponible chez Lambson Limited) ou des thioxanthes telles que la 2-isopropylthioxanthone (SpeedCure® 2-ITX disponible chez Lambson Limited) ou la diéthylthioxanthone (SpeedCure® DETX disponible chez Lambson Limited).

[0005] Un problème bien reconnu concernant l'utilisation de systèmes durcissables par les UV pour des applications de revêtement et d'adhésif est le devenir des photo-sous-produits créés par le procédé de durcissement. Dans le cas de photoinitiateurs à type de clivage en α typiques, la production de benzaldéhyde (et souvent de composés apparentés) est souvent une préoccupation significative à la fois du point de vue de la toxicité et de l'odeur du produit. De telles préoccupations deviennent notamment importantes lorsque l'utilisation de matériaux durcissables par un

rayonnement est considérée pour des applications qui impliquent le contact avec la peau ou avec des produits alimentaires. Diverses approches efficaces ont été entreprises pour réduire l'odeur et la teneur en sous-produit extractible de matériaux durcissables par les UV. Une approche a été l'utilisation de photoinitiateurs copolymérisables ou polymériques qui sont incorporés chimiquement dans la matrice polymérique durcie plutôt que de rester dans le matériau irradié en tant que petite molécule (voir (a) Fouassier, J. P. ; Rabek, J. F., Eds. *Radiation Curing in Science and Technology*, 1993, Elsevier Appl. Sci., vol. 2, 283-321. (b) Fouassier, J. P. *Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring, Fundamentals and Applications*, 1995, Hanser Publishers, 71-73.). Malheureusement, lors de l'utilisation de photoinitiateurs à clivage en α , au moins l'un des sous-produits de clivage reste encore en tant que petite molécule même si l'autre fragment est incorporé dans un composant polymérique du système. Ainsi, bien que des sous-produits extractibles et odorants puissent être réduits par l'intermédiaire de l'utilisation de photoinitiateurs de Type I polymériques ou polymérisables, ils ne sont pas entièrement éliminés.

[0006] L'utilisation de photoinitiateurs de type à abstraction d'H polymérisables ou polymériques, en principe, présente la possibilité de créer un système comportant zéro composant extractible lié au système de photoinitiation. Différents groupes ont présenté des systèmes basés sur une poly(vinylbenzophénone) et ses copolymères ou polymères issus de dérivés acrylés de benzophénone (voir (a) David, C. ; Demarteu, W. ; Geuskens, G. *Polymer*, 1969, 10, 21-27. (b) Carlini, C. ; Ciardelli, F. ; Donati, D. ; Gurzoni, F. *Polymer*, 1983, 24, 599-606.). L'utilisation directe de benzophénone acrylée a également été décrite (brevet US n° 3 429 852). Malheureusement, ces systèmes de Type II souffrent souvent de problèmes liés à la photoefficacité par rapport à des systèmes de photoinitiation à petite molécule analogues. Ainsi, il est souvent le plus souhaitable d'utiliser des photoinitiateurs polymériques plutôt que des photoinitiateurs polymérisables.

[0007] En conséquence, dans l'art, il est toujours nécessaire de disposer de photoinitiateurs à abstraction d'H améliorés utiles dans la fabrication de formulations d'adhésifs et de revêtements durcissables par un rayonnement qui ne souffrent pas des inconvénients identifiés ci-dessus et produisent tout de même de faibles quantités de produits odorants avec moins (ou pas) de sous-produits photochimiques extractibles inhérents. Le présent développement satisfait ce besoin.

[0008] De nouvelles thioxanthes polymérisables seraient particulièrement intéressantes puisqu'elles sont durcissables par un rayonnement UV à partir de sources de lumière de type diode lumineuse (LED) en raison de leur bande d'absorption dans la plage de 365 à 420 nm. Le durcissement par des UV-LED est avantageux puisque les LED sont plus compactes, moins onéreuses et plus respectueuses de l'environnement que

des lampes au mercure à spectre large. Cependant, l'utilisation de LED est un défi en raison de l'inhibition par l'oxygène augmentée qui pourrait limiter le durcissement en surface et ainsi les performances du produit durci résultant. Les nouveaux photoinitiateurs de type thioxanthone polymérisable devraient donc présenter avantageusement une bonne activité photochimique (bon durcissement en surface et bon durcissement en profondeur) et une faible sensibilité à l'oxygène.

[0009] Les photoinitiateurs de type thioxanthone polymérisable de l'invention peuvent également présenter l'un ou plusieurs des avantages suivants :

- faible jaunissement,
- bonne solubilité avec d'autres composants d'une formulation UV (par ex. avec des monomères et/ou des oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate),
- ils n'agissent pas de manière significative en tant que plastifiants,
- exempts d'halogène.

[0010] Les compositions polymérisables comprenant les composés de l'invention peuvent présenter l'un ou plusieurs des avantages suivants :

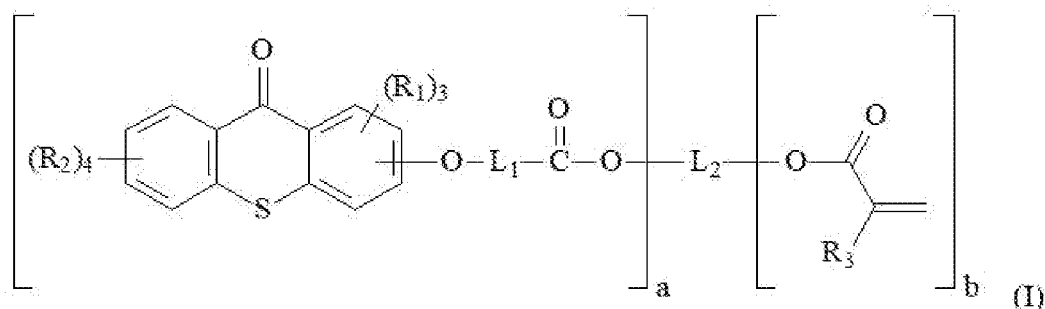
- utilisables dans des applications sensibles (emballage de produits alimentaires et de boissons, transformation de produits alimentaires et de boissons, emballage pharmaceutique, vernis à ongles, produits dentaires, textiles en contact avec un corps humain, dispositifs médicaux, conduites d'eau) en raison de leurs faibles propriétés de migration,
- faible viscosité,
- réactivité aux UV élevée,
- faible jaunissement,
- odeur faible ou pas d'odeur,
- bonnes propriétés mécaniques après durcissement (par ex. dureté, résistance aux rayures, résistance aux solvants).

[0011] L'invention est destinée à surmonter ou à améliorer au moins certains aspects de ce problème.

Résumé de l'invention

[0012] Un premier aspect de l'invention est un composé de formule générale (I)

[0013] [Chem.1]



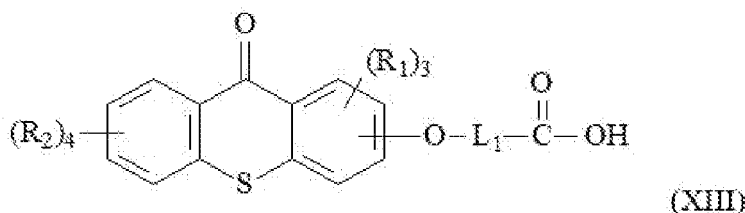
[0014] dans laquelle L_1 , L_2 , R_1 , R_2 , R_3 , a et b sont tels que définis ici.

[0015] Un autre aspect de l'invention est un procédé pour la préparation d'un photoinitiateur polymérisable selon l'invention, le procédé comprenant :

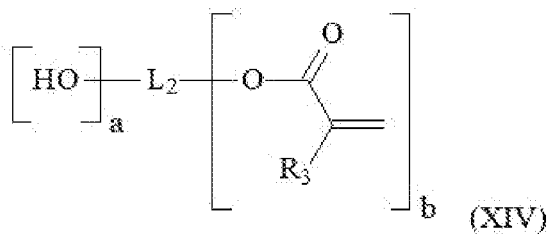
- la mise en réaction d'une thioxanthone de formule (XIII) avec un (méth)acrylate de formule (IV) ; ou

- la mise en réaction d'une thioxanthone de formule (XIII) avec un polyol de formule (XV) et un acide (méth)acrylique :

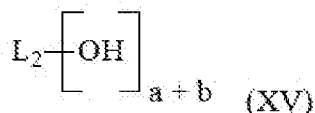
[0016] [Chem.2]



[0017] [Chem.3]



[0018] [Chem.4]



[0019] dans lesquelles L_1 , L_2 , R_1 , R_2 , R_3 , a et b sont tels que définis ici.

[0020] Encore un autre objet de l'invention est un procédé pour la photopolymérisation d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés comprenant la mise en contact d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés avec un photoinitiateur polymérisable selon l'invention ou préparé avec le procédé de l'invention, et l'irradiation du mélange, en particulier avec de la lumière visible et/ou UV.

[0021] Un autre aspect de l'invention est une composition polymérisable comprenant :

a) un photoinitiateur polymérisable selon l'invention ou préparé avec le procédé de l'invention ; et

b) un composé éthyléniquement insaturé différent de a).

[0022] Un autre aspect de l'invention est un procédé pour la préparation d'un produit durci, comprenant le durcissement de la composition polymérisable selon l'invention, en particulier par exposition de la composition polymérisable à un rayonnement tel qu'un rayonnement UV, UV proche et/ou visible, plus particulièrement par exposition de la

composition polymérisable à une source de lumière LED.

[0023] Un autre aspect de l'invention est un procédé d'impression à jet d'encre comprenant la projection de la composition polymérisable selon l'invention sur un substrat.

[0024] Un autre aspect de l'invention est un substrat sur lequel la composition polymérisable de l'invention a été appliquée, en particulier le substrat est un emballage de produits alimentaires et de boissons, un emballage pharmaceutique, un textile, un ongle, une dent, un dispositif médical, un équipement de transformation de produits alimentaires et de boissons, une conduite d'eau.

[0025] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation d'un photoinitiateur polymérisable selon l'invention ou préparé avec le procédé de l'invention, en tant qu'un système de photoinitiation dans une composition durcissable par un rayonnement, en particulier dans une composition durcissable aux UV ou par une LED.

[0026] Encore un autre aspect de l'invention est l'utilisation d'un photoinitiateur polymérisable selon l'invention ou préparé avec le procédé de l'invention, pour obtenir un produit durci ayant une quantité réduite de composés extractibles.

Description Détaillée

[0027] Définitions

[0028] Dans la présente demande, le terme « comprend/comprennent un(e) » signifie « comprend/comprennent un ou plusieurs ».

[0029] Sauf mention contraire, les % en poids d'un composé ou d'une composition sont exprimés sur la base du poids du composé, respectivement de la composition.

[0030] Le terme « aryle » signifie un groupe aromatique polyinsaturé éventuellement substitué. L'aryle peut contenir un unique cycle (c'est-à-dire phényle) ou plus d'un cycle, au moins un cycle étant aromatique. Lorsque l'aryle comprend plus d'un cycle, les cycles peuvent être condensés, liés via une liaison covalente (par exemple biphenyle). Le cycle aromatique peut éventuellement comprendre un ou deux cycles condensés supplémentaires (c'est-à-dire cycloalkyle, hétérocycloalkyle ou hétéroaryle). Le terme « aryle » englobe également des dérivés partiellement hydrogénés du système carbocyclique qui est décrit ci-dessus. Des exemples comprennent phényle, naphthyle, biphenyle, phénanthrényle et naphtacényle.

[0031] Le terme « alkyle » signifie un groupe hydrocarboné alicyclique saturé monovalent de formule $-C_nH_{2n+1}$, n étant 1 à 20. Un alkyle peut être linéaire ou ramifié. Des exemples de groupes alkyle comprennent méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, 2-méthylbutyle, 2,2-diméthylpropyle, n-hexyle, 2-méthylpentyle, 2,2-diméthylbutyle, n-heptyle, 2-éthylhexyle, et similaire.

[0032] Le terme « halogène » signifie un atome choisi parmi Cl, Br, F et I.

[0033] Le terme « cycloalkyle » signifie un groupe hydrocarboné alicyclique saturé mo-

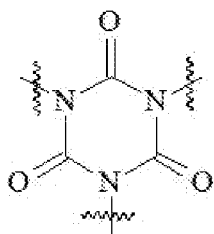
novalent comprenant un cycle. Des exemples de groupes cycloalkyle comprennent cyclopentyle, cyclohexyle et isobornyle.

- [0034] Le terme « hétérocycloalkyle » signifie un cycloalkyle ayant au moins un atome de cycle qui est un hétéroatome choisi parmi O, N et S.
- [0035] Le terme « alcoxy » signifie un groupe de formule -O-alkyle, l'alkyle étant tel que défini ci-dessus.
- [0036] Le terme « aryloxy » signifie un groupe de formule -O-aryle, l'aryle étant tel que défini ci-dessus.
- [0037] Le terme « thioalkyle » signifie un groupe de formule -S-alkyle, l'alkyle étant tel que défini ci-dessus.
- [0038] Le terme « thioaryle » signifie un groupe de formule -S-aryle, l'aryle étant tel que défini ci-dessus.
- [0039] Le terme « alcényle » signifie un groupe hydrocarboné alicyclique monovalent comprenant au moins une double liaison C=C. Un alcényle peut être linéaire ou ramifié.
- [0040] Le terme « alcynyle » signifie un groupe hydrocarboné alicyclique monovalent comprenant au moins une triple liaison C≡C. Un alcynyle peut être linéaire ou ramifié.
- [0041] Le terme « aralkyle » signifie un aryle substitué par un groupe alkyle. Un exemple d'un groupe aralkyle est tolyle.
- [0042] Le terme « alkaryle » signifie un alkyle substitué par un groupe aryle. Un exemple d'un groupe alkaryle est benzyle (-CH₂-phényle).
- [0043] Le terme « hétéroaryle » signifie un aryle ayant au moins un atome de cycle qui est un hétéroatome choisi parmi O, N et S.
- [0044] Le terme « alkylamino » signifie un alkyle substitué par au moins un groupe amino.
- [0045] Le terme « alkylthiol » signifie un alkyle substitué par au moins un groupe thiol.
- [0046] Le terme « hydroxyalkyle » signifie un alkyle substitué par au moins un groupe hydroxy.
- [0047] Le terme « halogénoalkyle » signifie un alkyle substitué par au moins un halogène.
- [0048] Le terme « alkylène » ou « alcanediyle » signifie un lieu issu d'un alcane de formule C_mH_{2m+2} par l'élimination d'un atome d'hydrogène à chaque point de fixation du lieu.
- [0049] Le terme « alcoxylé » signifie un composé, un groupe ou un lieu contenant un ou plusieurs motifs de type oxyalkylène, en particulier un ou plusieurs oxyalkylènes choisis parmi oxyéthylène (-O-CH₂-CH₂-), oxypropylène (-O-CH₂-CH(CH₃)- et -O-CH(CH₃)-CH₂-), oxybutylène (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-) et des mélanges correspondants. Par exemple, un composé, un groupe ou un lieu alcoxylé peut contenir de 1 à 30 fragments oxyalkylène.
- [0050] Le terme « lieu » signifie un groupe polyvalent. Un lieu peut relier au moins deux fragments d'un composé ensemble, en particulier de 2 à 16 fragments d'un composé

ensemble. Par exemple, un lieu qui relie deux fragments d'un composé ensemble est appelé un lieu divalent, un lieu qui relie trois fragments d'un composé ensemble est appelé un lieu trivalent, etc.

- [0051] Le terme « lieu hydrocarboné » signifie un lieu ayant une chaîne de squelette carboné qui peut éventuellement être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi N, O, S, Si et des mélanges correspondants. Un lieu hydrocarboné peut être aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique. Un lieu hydrocarboné peut être saturé ou insaturé. Un lieu hydrocarboné peut être éventuellement substitué.
- [0052] Le terme « aliphatique » signifie un composé acyclique non aromatique. Il peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Il peut être substitué par un ou plusieurs groupes, par exemple choisis parmi alkyle, hydroxyle, halogène (Br, Cl, I), isocyanate, carbonyle, amine, acide carboxylique, $-C(=O)-OR'$, $-C(=O)-O-C(=O)-R'$, chaque R' étant indépendamment un C1-C6 alkyle. Il peut comprendre un ou plusieurs liaisons choisies parmi éther, ester, amide, uréthane, urée et des mélanges correspondants.
- [0053] Le terme « acyclique » signifie un composé qui ne comprend aucun cycle.
- [0054] Le terme « cycloaliphatique » signifie un composé cyclique non aromatique. Il peut être substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis pour le terme « aliphatique ». Il peut comprendre une ou plusieurs liaisons telles que définies pour le terme « aliphatique ».
- [0055] Le terme « aromatique » signifie un composé comprenant un cycle aromatique, ce qui signifie qu'il respecte la règle d'aromaticité de Hückel, en particulier un composé comprenant un groupe phényle. Il peut être substitué par un ou plusieurs groupes tels que définis pour le terme « aliphatique ». Il peut comprendre une ou plusieurs liaisons telles que définies pour le terme « aliphatique ».
- [0056] Le terme « saturé » signifie un composé qui ne comprend aucune double ou triple liaison carbone-carbone.
- [0057] Le terme « insaturé » signifie un composé qui comprend une double ou triple liaison carbone-carbone, en particulier une double liaison carbone-carbone.
- [0058] Le terme « polyol » signifie un composé comprenant au moins deux groupes hydroxyle.
- [0059] Le terme « polyéther polyol » ou « lieu polyéther » signifie un polyol, respectivement un lieu, comprenant au moins deux liaisons éther.
- [0060] Le terme « polyester polyol » ou « lieu polyester » signifie un polyol, respectivement un lieu, comprenant au moins deux liaisons ester.
- [0061] Le terme « polycarbonate polyol » ou « lieu polycarbonate » signifie un polyol, respectivement un lieu, comprenant au moins deux liaisons carbonate.
- [0062] Le terme « lieu polyuréthane » signifie un lieu comprenant au moins deux liaisons uréthane.

- [0063] Le terme « polyorganosiloxane polyol » ou « lieu polyorganosiloxane » signifie un polyol, respectivement un lieu, comprenant au moins deux liaisons organosiloxane. L'organosiloxane peut, par exemple, être une liaison diméthylsiloxane.
- [0064] Le terme « polycaprolactone polyol » ou « lieu polycaprolactone » signifie un polyol, respectivement un lieu, comprenant au moins deux motifs issus de la polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone, en particulier au moins deux motifs $-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$.
- [0065] Le terme « polybutadiène polyol » ou « lieu polybutadiène » signifie un polyol, respectivement un lieu, comprenant au moins deux motifs issus de la polymérisation du butadiène, en particulier au moins deux motifs choisis parmi $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ et $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$.
- [0066] Le terme « lieu isocyanurate » signifie un lieu comprenant un fragment de type isocyanurate, en particulier un fragment de formule :
- [0067] [Chem.5]



- [0068] Le terme « groupe hydroxyle » signifie un groupe $-\text{OH}$.
- [0069] Le terme « groupe amino » signifie un groupe $-\text{NR}_{\text{a1}}\text{R}_{\text{b1}}$, R_{a1} et R_{b1} étant indépendamment H ou un alkyle éventuellement substitué. Un « groupe amino primaire » signifie un groupe $-\text{NR}_{\text{a1}}\text{R}_{\text{b1}}$, R_{a1} et R_{b1} étant H. Un « groupe amino secondaire » signifie un groupe $-\text{NR}_{\text{a1}}\text{R}_{\text{b1}}$, R_{a1} étant H et R_{b1} étant un alkyle éventuellement substitué.
- [0070] Le terme « acide carboxylique » signifie un groupe $-\text{COOH}$.
- [0071] Le terme « groupe isocyanate » signifie un groupe $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$.
- [0072] Le terme « liaison ester » signifie une liaison $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ou $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$.
- [0073] Le terme « liaison éther » signifie une liaison $-\text{O}-$.
- [0074] Le terme « liaison organosiloxane » signifie une liaison $-\text{Si}(\text{R}_{\text{c1}})_2-\text{O}-$, R_{c1} étant un groupe organique, en particulier un groupe organique choisi parmi alkyle, alcoxy et aryle. Le terme « liaison diméthylsiloxane » signifie une liaison $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$.
- [0075] Le terme « liaison carbonate » signifie une liaison $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$.
- [0076] Le terme « liaison uréthane ou carbamate » signifie une liaison $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ou $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$.
- [0077] Le terme « polyisocyanate » signifie un composé comprenant au moins deux groupes

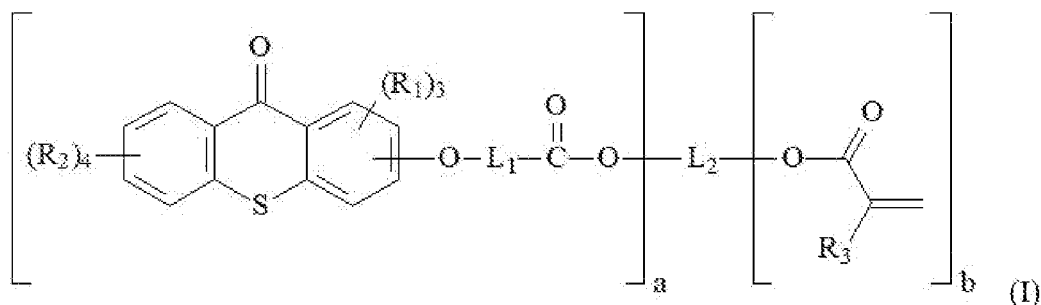
isocyanate.

[0078] Le terme « éventuellement substitué » signifie un composé, un groupe ou un lieu éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi halogène, alkyle, cycloalkyle, aryle, hétéroaryle, alcoxy, aryloxy, aralkyle, alkaryle, halogénoalkyle, hydroxyle, thiol, hydroxyalkyle, thioalkyle, thioaryle, alkylthiol, amino, alkylamino, isocyanate, nitrile, amide, acide carboxylique, $-C(=O)-R'$, $-C(=O)-OR'$, $-C(=O)NH-R'$, $-NH-C(=O)R'$, $-O-C(=O)-NH-R'$, $-NH-C(=O)-O-R'$, $-C(=O)-O-C(=O)-R'$ et $-SO_2-NH-R'$, chaque R' étant indépendamment un groupe éventuellement substitué choisi parmi alkyle, aryle et alkylaryle.

[0079] Composé de formule (I)

[0080] Le composé de l'invention correspond à la formule suivante (I) :

[0081] [Chem.6]



[0082] dans laquelle

chaque L_1 est indépendamment un alkylène ;

L_2 est un lieu $(a+b)$ -valent comprenant au moins 3 atomes de carbone ;

[0083] chaque R_1 et R_2 est indépendamment choisi parmi H, halogène, alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alcoxy, aryloxy, thioalkyle, thioaryle, alcényle, alcynyle, aryle, aralkyle, alkaryle, hétéroaryle, $-C(=O)R_a$, $-NR_bR_c$, alkylamino, alkylthiol, halogénoalkyle, $-NO_2$, $-CN$, $-C(=O)OR_d$, $-C(=O)NR_bR_c$;

chaque R_3 est indépendamment H ou méthyle ;

R_a est choisi parmi un alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un hétérocycloalkyle éventuellement substitué et un aryle éventuellement substitué ;

R_b , R_c et R_d sont indépendamment choisis parmi H, alkyle et aryle ;

a est au moins 1 ;

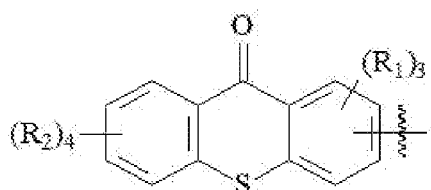
b est au moins 1 ;

à condition que le photoinitiateur polymérisable de formule (I) soit exempt de groupes acétal et hydroxy ; et

lorsque a est 1 et b est 1, l'atome $-O-$ du fragment (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ est séparé de l'atome $-O-$ du lieu $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3 atomes consécutifs.

[0084] Le composé de formule (I) porte au moins un fragment thioxanthone. Un fragment thioxanthone est un fragment ayant la formule suivante :

[0085] [Chem.7]

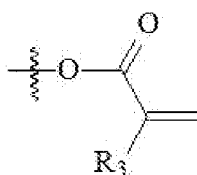


[0086] dans laquelle R_1 et R_2 sont tels que définis ci-dessus.

[0087] En particulier, R_1 et R_2 sont indépendamment H, halogène, alkyle ou alcoxy. Plus particulièrement, R_1 et R_2 sont indépendamment H ou alkyle. Encore plus particulièrement, R_1 et R_2 sont indépendamment H ou méthyle. Plus particulièrement encore, R_1 et R_2 sont tous H.

[0088] Le composé de formule (I) porte au moins un fragment (méth)acrylate. Un fragment (méth)acrylate est un fragment ayant la formule suivante :

[0089] [Chem.8]

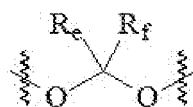


[0090] dans laquelle R_3 est tel que défini ci-dessus.

[0091] En particulier, chaque R_3 est H.

[0092] Le composé de formule (I) est exempt de groupes acétal. Un groupe acétal est un groupe ayant la formule suivante :

[0093] [Chem.9]



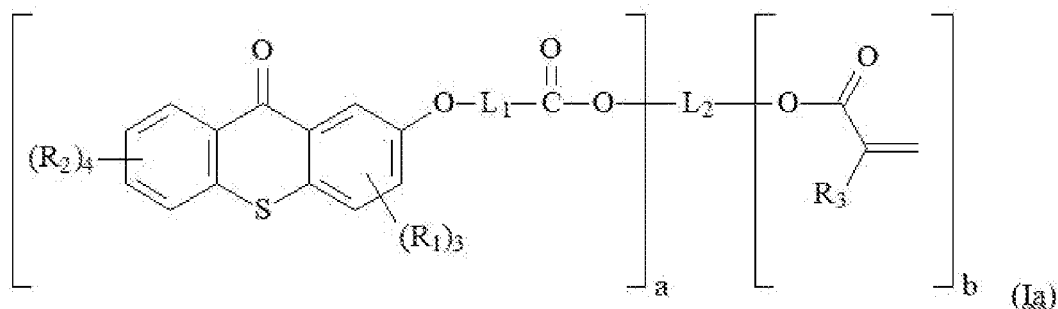
[0094] dans laquelle R_e et R_f sont indépendamment H, un alkyle éventuellement substitué ou un aryle éventuellement substitué.

[0095] Le composé de formule (I) est exempt de groupes hydroxyle.

[0096] En particulier, le composé de l'invention peut correspondre à la formule (Ia) :

[0097]

[Chem.10]



[0098] dans laquelle L_1 , L_2 , R_1 , R_2 , R_3 , a et b sont tels que définis ci-dessus.

[0099] Chaque L_1 est indépendamment un alkylène. En particulier, chaque L_1 peut être indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6, de 1 à 4 ou de 1 à 2 atomes de carbone. Plus particulièrement, chaque L_1 est $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$. Encore plus particulièrement, chaque L_1 est $-\text{CH}_2-$.

[0100] L_2 est un lieu $(a+b)$ -valent comprenant au moins 3 atomes de carbone. En particulier, L_2 peut être un lieu divalent, trivalent, tétravalent, pentavalent, hexavalent, heptavalent, octavalent, nonavalent, décavalent, undécavalent, dodécavalent, tridécalement, tétradécavalent, pentadécavalent ou hexadécavalent. Plus particulièrement, L_2 peut être un lieu divalent, trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent. Encore plus particulièrement, L_2 peut être un lieu trivalent, tétravalent, pentavalent ou hexavalent.

[0101] L_2 peut être un lieu hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, un lieu isocyanurate, un lieu polyéther, un lieu polyester, un lieu polycarbonate, un lieu polycaprolactone, un lieu polyuréthane, un lieu polyorganosiloxane, un lieu polybutadiène, et des combinaisons correspondantes. En particulier, L_2 peut être choisi parmi un lieu hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, un lieu polyéther, un lieu polyester et des combinaisons correspondantes.

[0102] L_2 peut être le radical d'un polyol P_{OH} sans les groupes OH. Des exemples de polyols appropriés P_{OH} comprennent 1,3-propylèneglycol, 1,3-butylèneglycol ou 1,4-butylèneglycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,10-décanediol, 1,12-dodécanediol, 2-méthyl-1,3-propanediol, 2,2-diéthyl-1,3-propanediol, 3-méthyl-1,5-pentanediol, 3,3-diméthyl-1,5-pentanediol, néopentylglycol, 2,4-diéthyl-1,5-pentanediol, cyclohexanediol, cyclohexane-1,4-diméthanol, norbornènediméthanol, norbornanediméthanol, tricyclodécanediol, tricyclodécanediméthanol, bisphénol A, B, F ou S, bisphénol A, B, F ou S hydrogéné, triméthylolméthane, triméthyloléthane, triméthylolpropane, di(triméthylolpropane), triéthylolpropane, pentaérythritol, di(pentaérythritol), glycérol, diglycérol, triglycérol ou tétraglycérol, polyglycérol, diéthylèneglycol, triéthylèneglycol ou tétraéthylèneglycol, dipropylèneglycol, tripropylèneglycol ou tétrapropylèneglycol, dibutylèneglycol, tribu-

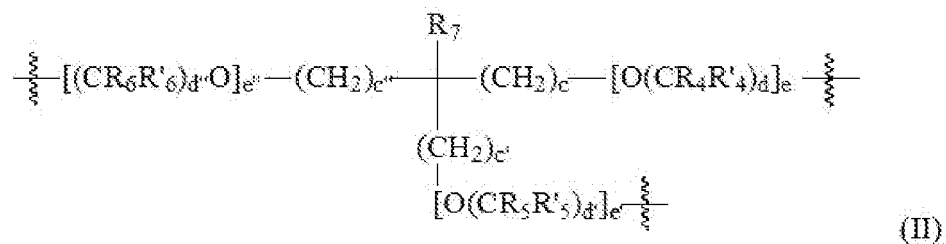
tylèneglycol ou tétrabutylèneglycol, un polyéthylèneglycol, un polypropylèneglycol, un polytétraméthylèneglycol, a poly(éthylèneglycol-co-propylèneglycol), un alcool de sucre, un dianhydrohexitol (c'est-à-dire isosorbide, isomannide, isoidide), tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, un polybutadiène polyol, un polyester polyol, a polyéther polyol, un polyorganosiloxane polyol, un polycarbonate polyol ainsi que les dérivés alcoylés correspondants (par ex., éthoxylés et/ou propoxylés) et les dérivés obtenus par polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone initiée avec l'un des polyols mentionnés précédemment.

[0103] L_2 peut être un polyester polyol obtenu par la mise en réaction d'un ou plusieurs composés fonctionnalisés par polyhydroxyle (en particulier un composé fonctionnalisé par polyhydroxyle comprenant 2 à 6 groupes hydroxy) avec un ou plusieurs composés fonctionnalisés par poly(acide carboxylique) ou des dérivés correspondants (en particulier des acides dicarboxyliques et des anhydrides cycliques dicarboxyliques). Le(s) composé(s) fonctionnalisé(s) par polyhydroxyle et le(s) composé(s) fonctionnalisé(s) par poly(acide carboxylique) peuvent chacun avoir des structures linéaires, ramifiées, cycloaliphatiques ou aromatiques et peu(ven)t être utilisé(s) individuellement ou en tant que mélanges. Des exemples de composés fonctionnalisés par polyhydroxyle appropriés sont les mêmes que ceux définis pour le polyol P_{OH} ci-dessus. Des exemples de poly(acide carboxylique) appropriés comprennent l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, l'acide éicosanedioïque, un acide cyclohexanedicarboxylique, l'acide hexahydrophthalique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique et similaire. Des diacides aromatiques tels que l'acide phthalique et l'acide téréphthalique pourraient également être utilisés. Des exemples d'anhydrides appropriés comprennent l'anhydride succinique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'anhydride maléique, l'anhydride fumarique, l'anhydride tétrahydrophthalique, l'anhydride phthalique. Les dérivés de poly(acide carboxylique) sont des composés qui sont aptes à se transformer en poly(acide carboxylique) par hydrolyse ou transestérification. Des exemples appropriés comprennent le malonate de diméthyle, le malonate de diéthyle, l'adipate de diméthyle, le glutarate de diméthyle et le succinate de diméthyle.

[0104] L_2 peut être un lieu trivalent correspondant à la formule suivante (II) :

[0105]

[Chem.11]



[0106] dans laquelle

R₄, R'₄, R₅, R'₅, R₆ et R'₆ sont indépendamment H ou méthyle ;R₇ est choisi parmi H, alkyle et alcoxy, en particulier R₇ est alkyle ;

c, c' et c'' sont indépendamment 0 à 2, à condition qu'au moins 2 parmi c, c' et c'' ne soient pas 0, en particulier c, c' et c'' sont tous 1 ou c est 0 et c' et c'' sont 1 ;

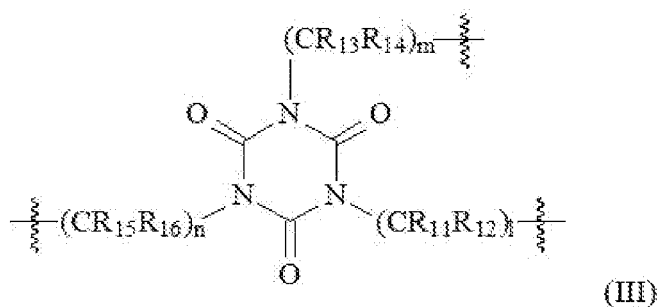
d, d' et d'' sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

e, e' et e'' sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6.

[0107] Lorsque L₂ est un lieu trivalent de formule (II), c est 0 et c' et c'' sont 1, alors au moins l'un parmi e, e' et e'' est préférablement différent de 0, en particulier au moins deux parmi e, e' et e'' ne sont pas 0, plus particulièrement e, e' et e'' sont 1 à 10.

[0108] L₂ peut être un lieu trivalent correspondant à la formule suivante (III) :

[0109] [Chem.12]



[0110] dans laquelle

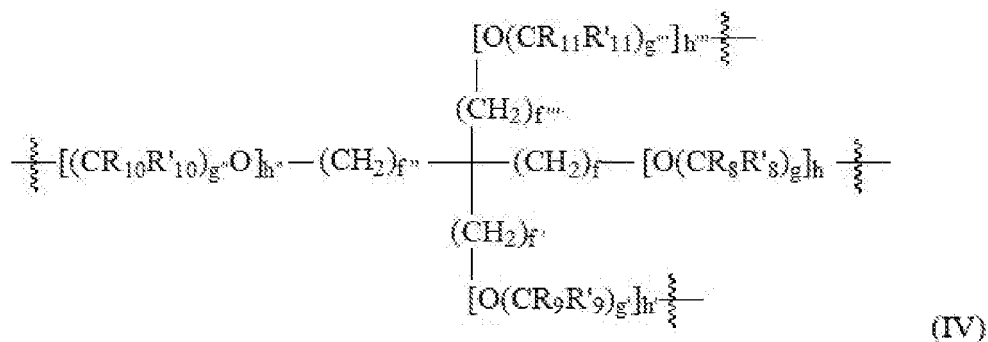
R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ sont indépendamment H ou méthyle, en particulier H ;

l, m et n sont indépendamment 1 à 6, en particulier 2.

[0111] L₂ peut être un lieu tétravalent correspondant à la formule suivante (IV) :

[0112]

[Chem.13]



[0113] dans laquelle

R₈, R'₈, R₉, R'₉, R₁₀, R'₁₀, R₁₁ et R'₁₁ sont indépendamment H ou méthyle ;

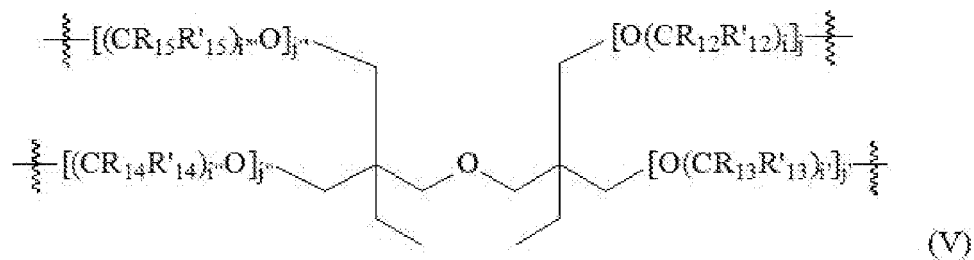
f, f', f'' et f''' sont indépendamment 0 à 2, à condition qu'au moins 3 parmi f, f', f'' et f''' ne soient pas 0, en particulier f, f', f'' et f''' sont tous 1,

g, g', g'' et g''' sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

h, h', h'' et h''' sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6.

[0114] L₂ peut être un lieu tétravalent correspondant à la formule suivante (V) :

[0115] [Chem.14]



[0116] dans laquelle

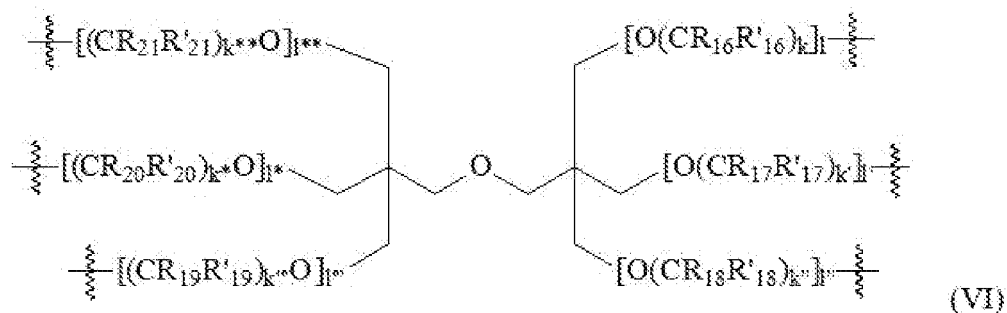
R₁₂, R'₁₂, R₁₃, R'₁₃, R₁₄, R'₁₄, R₁₅ et R'₁₅ sont indépendamment H ou méthyle ;

i, i', i'' et i''' sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

j, j', j'' et j''' sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6.

[0117] L₂ peut être un lieu hexavalent correspondant à la formule suivante (VI) :

[0118] [Chem.15]



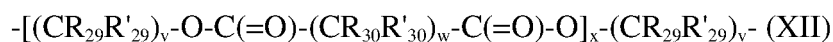
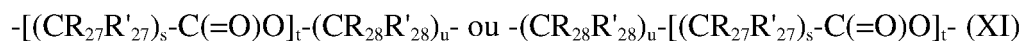
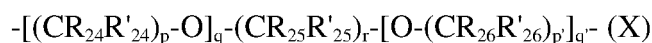
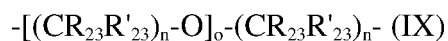
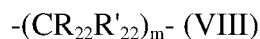
[0119] dans laquelle

R_{16} , R'_{16} , R_{17} , R'_{17} , R_{18} , R'_{18} , R_{19} , R'_{19} , R_{20} , R'_{20} , R_{21} et R'_{21} sont indépendamment H ou méthyle ;

[0120] k , k' , k'' , k''' , k^* et k^{**} sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

[0121] l , l' , l'' , l''' , l^* et l^{**} sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6.

[0122] L_2 peut être un lieu divalent choisi parmi l'une des formules (VIII) à (XII) :



dans lesquelles

R_{22} , R'_{22} , R_{25} , R'_{25} , R_{29} , R'_{29} , R_{30} et R'_{30} sont indépendamment H ou alkyle ;

R_{23} , R'_{23} , R_{24} , R'_{24} , R_{26} , R'_{26} , R_{27} , R'_{27} , R_{28} et R'_{28} sont indépendamment H ou méthyle ;
 m est 3 à 20 ;

n , p et p' sont indépendamment 2 à 4 ;

o est 1 à 20 ;

q et q' sont indépendamment 0 à 20, à condition qu'au moins l'un parmi q et q' n'est pas 0 ;

r est 2 à 20 ;

s est 3 à 12 ;

t est 1 à 20 ;

u est 2 à 8 ;

v est 2 à 20 ;

w est 2 à 30 ;

x est 1 à 20.

[0123] En particulier, L_2 peut être un lieu divalent choisi parmi un alkylène tel que 1,3-propanediyle, 1,3-butanediyle ou 1,4-butanediyle, 1,5-pentanediyle, 1,6-hexanediyle, 1,8-octanediyle, 1,9-nonanediyle, 1,10-décanediyle, 1,12-décanediyle, 2-méthyl-1,3-propanediyle, 2,2-diéthyl-1,3-propanediyle, 3-méthyl-1,5-pentanediyle, 3,3-diméthyl-1,5-pentanediyle, 2,2-diméthyl-1,3-propanediyle, 2,4-diéthyl-1,5-pentanediyle ; un dérivé alcoylé (en particulier éthoxylé et/ou propoxylé) des alkylènes mentionnés précédemment ; un dérivé estérifié (en particulier par polymérisation par ouverture de cycle d'une lactone telle que l' ϵ -caprolactone) des alkylènes mentionnés précédemment ; un radical d'un dioxyalkylène, trioxyalkylène, tétraoxyalkylène ou polyoxyalkylène sans les groupes OH tel que le diéthylèneglycol, triéthylèneglycol ou tétraéthylèneglycol, dipropylèneglycol, tripropylèneglycol ou tétrapropylèneglycol, dibutylèneglycol, tributylèneglycol ou tétrabutylèneglycol, polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol, polybutylè-

neglycol, poly(éthylèneglycol-co-propylèneglycol).

- [0124] Le composé de formule (I) porte un nombre de fragments thioxanthone égal à a et un nombre de fragments (méth)acrylate égal à b. Le nombre a est au moins 1. En particulier, a est 1 à 15, plus particulièrement 1 à 6, encore plus particulièrement 1 ou 2, plus particulièrement encore 1. Le nombre b est au moins 1. En particulier, b est 1 à 15, plus particulièrement 1 à 10, encore plus particulièrement 2 à 8, plus particulièrement encore 3 à 6.
- [0125] La somme a + b peut être de 2 à 16, en particulier 2 à 6, plus particulièrement 3 à 6.
- [0126] Lorsque a est 1 et b est 1, l'atome -O- du groupe (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ est séparé de l'atome -O- du groupe ester $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3 atomes consécutifs.
- [0127] Lorsque a est plus de 1, l'atome -O- d'au moins l'un parmi les groupes (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ peut être séparé de l'atome -O- d'un groupe ester $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3 atomes consécutifs.
- [0128] En particulier, lorsque a est plus de 1, tous les atomes -O- des groupes (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ sont séparés de l'atome -O- d'un groupe ester $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3 atomes consécutifs.
- [0129] Le composé de formule (I) de l'invention peut présenter un poids moléculaire moyen en nombre de 500 à 10 000 g/mole, 500 à 5 000 g/mole, 500 à 1 500 g/mole ou 500 à 1 000 g/mole.
- [0130] Le composé de formule (I) de l'invention peut avantageusement être liquide à 20 °C. Le composé de formule (I) peut présenter une viscosité à 25 °C inférieure à 30 000 mPa.s, inférieure à 20 000 mPa.s, ou inférieure à 10 000 mPa.s.
- [0131] En variante, le composé de formule (I) peut être soluble à 25 °C dans une ou plusieurs substances conventionnellement utilisées dans des compositions polymérisables, en particulier dans un solvant non réactif, un monomère de (méth)acrylate, un oligomère de (méth)acrylate et des mélanges correspondants. De telles substances sont décrites en détail ci-après. Les termes « composé A est soluble à 25 °C dans une substance B » signifient que, à 25 °C, le composé A est soluble (totalement dissous) dans une composition comprenant plus de 5 %, plus de 10 %, plus de 15 %, plus de 20 %, plus de 25 %, plus de 30 % ou plus de 35 % en poids de composé A sur la base du poids total de composé A et de substance B. Avantagusement, le composé A peut rester solubilisé (totalement dissous, pas de précipitation ou de cristallisation) dans une ou plusieurs substances conventionnellement utilisées dans des compositions polymérisables pendant au moins 24 h, en particulier au moins 48 h, plus particulièrement pendant au moins une semaine. Avantagusement, lorsque le composé A est solubilisé dans une ou plusieurs substances conventionnellement utilisées dans des compositions polymérisables, ceci n'affecte pas sensiblement la viscosité du mélange résultant. En

particulier, l'augmentation de la viscosité de la composition polymérisable comprenant le composé A peut être inférieure à 70 %, inférieure à 40 %, inférieure à 15 % ou inférieure à 5 % par comparaison avec la viscosité de la composition polymérisable sans le composé A.

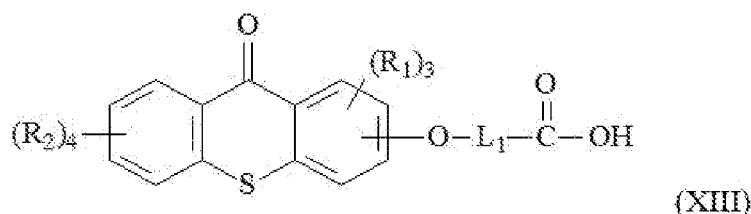
[0132] Procédé de préparation du composé de formule (I)

[0133] Le photoinitiateur polymérisable de formule (I) de l'invention peut être obtenu par un procédé comprenant :

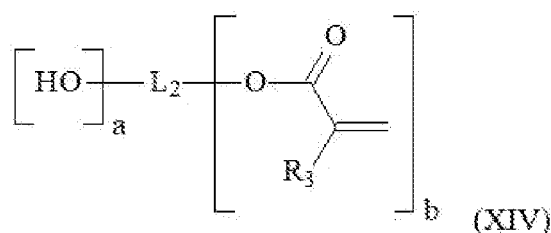
- la mise en réaction d'une thioxanthone de formule (XIII) avec un (méth)acrylate de formule (IV) ; ou

- la mise en réaction d'une thioxanthone de formule (XIII) avec un polyol de formule (XV) et un acide (méth)acrylique :

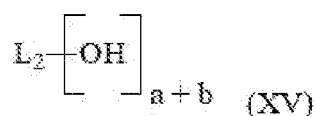
[Chem.16]



[0134] [Chem.17]



[0135] [Chem.18]



[0136] dans lesquelles L₁, L₂, R₁, R₂, R₃, a et b sont tels que définis ci-dessus pour le composé de formule (I).

[0137] Le rapport molaire OH/COOH entre le(s) groupe(s) OH du (méth)acrylate de formule (XIV) et le groupe COOH de la thioxanthone de formule (XIII) peut être de 1 à 10, de 1,1 à 8, de 1,2 à 5, de 1,3 à 4, ou de 1,5 à 2.

[0138] Le rapport molaire OH/COOH entre le(s) groupe(s) OH du polyol de formule (XV) et le groupe COOH de la thioxanthone de formule (XIII) peut être de 1 à 10, de 1,1 à 8, de 1,2 à 5, de 1,3 à 4, ou de 1,5 à 2.

[0139] La réaction peut être mise en œuvre en la présence d'un ou plusieurs composés choisis parmi :

- un catalyseur, en particulier un catalyseur choisi parmi l'acide méthanesulfonique, l'acide para-toluènesulfonique, l'acide sulfurique, l'acide trifluorométhanesulfonique, et des mélanges correspondants ;
- un solvant, en particulier un solvant choisi parmi le toluène, le n-heptane, le cyclohexane, le méthylcyclohexane et des mélanges correspondants ;
- un stabilisant/inhibiteur de polymérisation, en particulier un inhibiteur de polymérisation choisi parmi l'hydroquinone (HQ), le monométhyléther d'hydroquinone (MEHQ, 4-méthoxyphénol), le 4-tert-butylcatéchol (TBC), et le 3,5-di-tertobutyl-4-hydroxytoluène (BHT), la phénothiazine (PTZ) et des mélanges correspondants.

[0140] La réaction peut être mise en œuvre de sorte à éliminer l'eau qui est formée pendant la réaction d'estérification. Par exemple, la réaction peut être mise en œuvre dans un réacteur équipé d'un condenseur (c'est-à-dire un Dean-Stark) et le milieu de réaction peut être chauffé à une température suffisante pour évaporer l'eau (éventuellement en tant que mélange azéotropique avec un solvant).

[0141] Une fois que la réaction est terminée, le milieu de réaction peut être lavé une ou plusieurs fois avec une solution aqueuse, par exemple une solution aqueuse de chlorure de sodium. Le(s) solvant(s) peu(ven)t être évaporé(s) de la phase organique résultante.

[0142] Composition de photoinitiateur

[0143] La présente invention concerne également une composition de photoinitiateur comprenant un mélange d'au moins deux composés distincts de formule (I) tels que définis ci-dessus.

[0144] Procédé de photopolymérisation

[0145] Le composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou la composition de photoinitiateur telle que définie ci-dessus peut être utilisé dans un procédé de photopolymérisation, c'est-à-dire un procédé pour la photopolymérisation (par ex. le durcissement) d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés.

[0146] Le procédé pour la photopolymérisation d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés comprend la mise en contact d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés avec un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou avec une composition de photoinitiateur telle que définie ci-dessus, et l'irradiation du mélange, en particulier avec de la lumière visible et/ou UV, plus particulièrement avec une source de lumière LED.

[0147] Le(s) composé(s) éthyléniquement insaturé(s) peu(ven)t être tel(s) que défini(s) ci-dessous.

[0148] Composition polymérisable

[0149] La composition polymérisable de l'invention comprend un composé de formule (I) tel que défini ci-dessus, dénommé composant a). La composition polymérisable de

l'invention comprend en outre un composé éthyléniquement insaturé, dénommé composant b).

[0150] La composition polymérisable de l'invention peut comprendre :

- 0,5 à 25 %, en particulier 1 à 20 %, plus particulièrement 1,5 à 15 %, encore plus particulièrement 2 à 10 %, de composant a) ;
 - 75 à 99,5 %, en particulier 80 à 99 %, plus particulièrement 85 à 98,5 %, encore plus particulièrement 90 à 98 %, de composant b) ;
- les % étant des % en poids basés sur le poids total des composants a) et b).

[0151] La composition polymérisable de l'invention peut en outre comprendre un ou plusieurs composés choisis parmi :

- un photoinitiateur différent du composant a) ;
- un synergiste de type amine ;
- un additif ;
- un solvant.

[0152] Composé éthyléniquement insaturé

[0153] La composition polymérisable de l'invention comprend un composé éthyléniquement insaturé. La composition polymérisable de l'invention peut comprendre un mélange de composés éthyléniquement insaturés.

[0154] Tel qu'utilisé ici, le terme « composé éthyléniquement insaturé » signifie un composé qui comprend une double liaison carbone-carbone polymérisable. Une double liaison carbone-carbone polymérisable est une double liaison carbone-carbone qui peut réagir avec une autre double liaison carbone-carbone dans une réaction de polymérisation. Une double liaison carbone-carbone polymérisable est généralement comprise dans un groupe choisi parmi acrylate (y compris cyanoacrylate), méthacrylate, acrylamide, méthacrylamide, styrène, maléate, fumarate, itaconate, allyle, propényle, vinyle et des combinaisons correspondantes, préférablement choisi parmi acrylate, méthacrylate et vinyle, plus préférablement choisi parmi acrylate et méthacrylate. Les doubles liaisons carbone-carbone d'un cycle phényle ne sont pas considérées comme des doubles liaisons carbone-carbone polymérisables.

[0155] Dans un mode de réalisation, le composé éthyléniquement insaturé peut être choisi parmi un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate, un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate, un acrylate modifié par une amine et des mélanges correspondants. En particulier, le composé éthyléniquement insaturé comprend un acrylate modifié par une amine et/ou un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate et éventuellement un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate.

[0156] La quantité totale de composé éthyléniquement insaturé (y compris un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate, un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate et un acrylate modifié par une amine) dans la composition polymérisable peut être de 40 à

99,5 %, en particulier 50 à 95 %, plus particulièrement 60 à 90 %, en poids sur la base du poids de la composition. En particulier, la composition polymérisable peut comprendre 40 à 80 %, ou 40 à 75 % ou 40 à 70 % ou 40 à 65 % ou 40 à 60 % en poids de composé éthyléniquement insaturé sur la base du poids de la composition. En variante, la composition polymérisable peut comprendre 60 à 99,5 %, ou 65 à 99,5 % ou 70 à 99,5 % ou 75 à 99,5 % ou 80 à 99,5 % en poids de composé éthyléniquement insaturé sur la base du poids de la composition.

- [0157] Tel qu'utilisé ici, le terme « monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate » signifie un monomère comprenant un groupe (méth)acrylate, en particulier un groupe acrylate. Le terme « oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate » signifie un oligomère comprenant un groupe (méth)acrylate, en particulier un groupe acrylate. Le terme « groupe (méth)acrylate » englobe des groupes acrylate ($-O-CO-CH=CH_2$) et des groupes méthacrylate ($-O-CO-C(CH_3)=CH_2$).
- [0158] Dans un mode de réalisation, le composé éthyléniquement insaturé comprend un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate. Le composé éthyléniquement insaturé peut comprendre un mélange de monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate.
- [0159] Le monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut présenter un poids moléculaire inférieur à 600 g/mole, en particulier de 100 à 550 g/mole, plus particulièrement de 200 à 500 g/mole.
- [0160] Le monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut avoir 1 à 6 groupes (méth)acrylate, en particulier 1 à 4 groupes (méth)acrylate.
- [0161] Le monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut comprendre un mélange de monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate ayant différentes fonctionnalités. Par exemple, le monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut comprendre un mélange d'un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate contenant un unique groupe acrylate ou méthacrylate par molécule (dénommé ici « composés fonctionnalisés par mono(méth)acrylate ») et d'un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate contenant 2 ou plus, préférablement 2 ou 3, groupes acrylate et/ou méthacrylate par molécule.
- [0162] Dans un mode de réalisation, le monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend un monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate. Le monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate peut avantageusement fonctionner comme un diluant réactif et réduire la viscosité de la composition de l'invention.
- [0163] Des exemples de monomères fonctionnalisés par mono(méth)acrylate appropriés comprennent, mais ne sont pas limités à, des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aliphatiques (l'alcool aliphatique pouvant être à chaîne droite, ramifié ou alicyclique et pouvant être un monoalcool, un dialcool ou un polyalcool, à condition qu'un seul groupe hydroxyle soit estérifié par un acide (méth)acrylique) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aromatiques (tels que des phénols, y compris des

phénols alkylés) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools d'alkylaryle (tels que l'alcool benzylique) ; des esters de mono(méth)acrylate de glycols oligomériques et polymériques tels que le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, un polyéthylèneglycol, et un polypropylèneglycol) ; des esters de mono(méth)acrylate d'éthers de monoalkyle de glycols et d'oligoglycols ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aliphatiques alcoxylés (par ex., éthoxylés et/ou propoxylés) (l'alcool aliphatique pouvant être à chaîne droite, ramifié ou alicyclique et pouvant être un monoalcool, un dialcool ou un polyalcool, à condition qu'un seul groupe hydroxyle de l'alcool aliphatique alcoxylé soit estérifié avec un acide (méth)acrylique) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aromatiques (tels que des phénols alcoxylés) alcoxylés (par ex., éthoxylés et/ou propoxylés) ; des mono(méth)acrylates de caprolactone ; et similaire.

[0164] Les composés suivants sont des exemples spécifiques de monomères fonctionnalisés par mono(méth)acrylate appropriés pour une utilisation dans les compositions polymérisables de la présente invention : (méth)acrylate de méthyle ; (méth)acrylate d'éthyle ; (méth)acrylate de n-propyle ; (méth)acrylate de n-butyle ; (méth)acrylate d'isobutyle ; (méth)acrylate de n-hexyle ; (méth)acrylate de 2-éthylhexyle ; (méth)acrylate de n-octyle ; (méth)acrylate d'isooctyle ; (méth)acrylate de n-décyle ; (méth)acrylate de n-dodécyle ; (méth)acrylate de tridécyle ; (méth)acrylate de tétradécyle ; (méth)acrylate d'hexadécyle ; (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle et (méth)acrylate de 3-hydroxypropyle ; (méth)acrylate de 2-méthoxyéthyle ; (méth)acrylate de 2-éthoxyéthyle ; (méth)acrylate de 2-éthoxypropyle et (méth)acrylate de 3-éthoxypropyle ; (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle ; (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle alcoxylé ; (méth)acrylate de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyle ; (méth)acrylate de cyclohexyle ; (méth)acrylate de glycidyle ; (méth)acrylate d'isodécyle ; (méth)acrylate de lauryle ; (méth)acrylate de 2-phénoxyéthyle ; (méth)acrylates de phénol alcoxylé ; (méth)acrylates de nonylphénol alcoxylé ; (méth)acrylate de triméthylolpropane formel cyclique ; (méth)acrylate d'isobornyle ; (méth)acrylate de tricyclodécaneméthanol ; (méth)acrylate de tert-butylcyclohexanol ; (méth)acrylate de triméthylcyclohexanol ; (méth)acrylate de monométhyléther de diéthylèneglycol ; (méth)acrylate de monobutyléther de diéthylèneglycol ; (méth)acrylate de monoéthyléther de triéthylèneglycol ; (méth)acrylate de lauryle éthoxylé ; (méth)acrylates de méthoxy polyéthylèneglycol ; (méth)acrylates d'hydroxyle éthyl-butyle uréthane ; (méth)acrylates de 3-(2-hydroxyalkyl)oxazolidinone ; et des combinaisons correspondantes.

[0165] Dans un mode de réalisation, le monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut comprendre un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate contenant deux groupes (méth)acrylate ou plus par molécule.

[0166] Des exemples de monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate appropriés contenant deux groupes de type (méth)acrylate ou plus par molécule comprennent des esters d'acrylate et de méthacrylate d'alcools polyhydriques (des composés organiques contenant deux groupes hydroxyle ou plus par molécule, par ex. 2 à 6). Des exemples spécifiques d'alcools polyhydriques appropriés comprennent des alkylèneglycols en C₂₋₂₀ (des glycols ayant un groupe C₂₋₁₀ alkylène peuvent être préférés, dans lesquels la chaîne carbonée peut être ramifiée ; par ex. l'éthylèneglycol, le triméthylèneglycol, le 1,2-propylèneglycol, le 1,2-butanediol, le 1,3-butanediol, le 2,3-butanediol, le tétraméthylèneglycol (1,4-butanediol), le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le 1,9-nonanediol, le 1,12-dodécanediol, le cyclohexane-1,4-diméthanol, des bisphénols, et des bisphénols hydrogénés, ainsi que des dérivés alcoxylés correspondants (par ex., éthoxylés et/ou propoxylés)), le diéthylèneglycol, la glycérine, la glycérine alcoxylée, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, le triméthylolpropane, le triméthylolpropane alcoxylé, le ditriméthylolpropane, le ditriméthylolpropane alcoxylé, le pentaérythritol, le pentaérythritol alcoxylé, le dipentaérythritol, le dipentaérythritol alcoxylé, un cyclohexanediol, un cyclohexanediol alcoxylé, un cyclohexanediméthanol, un cyclohexanediméthanol alcoxylé, un norbornènediméthanol, un norbornènediméthanol alcoxylé, un norbornanediméthanol, un norbornanediméthanol alcoxylé, des polyols contenant un cycle aromatique, des adduits de cyclohexane-1,4-diméthanol et d'oxyde d'éthylène, des adduits de bisphénol et d'oxyde d'éthylène, des adduits de bisphénol hydrogéné et d'oxyde d'éthylène, des adduits de bisphénol et d'oxyde de propylène, des adduits de bisphénol hydrogéné et d'oxyde de propylène, des adduits de cyclohexane-1,4-diméthanol et d'oxyde de propylène, des alcools de sucre et des alcools de sucre alcoxylés. De tels alcools polyhydriques peuvent être estérifiés totalement ou partiellement (avec un acide (méth)acrylique, un anhydride (méth)acrylique, un chlorure de (méth)acryloyle ou similaire), à condition qu'ils contiennent au moins deux groupes fonctionnels de type (méth)acrylate par molécule.

[0167] Des exemples de monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate contenant deux groupes (méth)acrylate ou plus par molécule peuvent comprendre des di(méth)acrylates de bisphénol A éthoxylé ; di(méth)acrylate de triéthylèneglycol ; di(méth)acrylate d'éthylèneglycol ; di(méth)acrylate de tétraéthylèneglycol ; di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol ; diacrylate de 1,4-butanediol ; diméthacrylate de 1,4-butanediol ; diacrylate de diéthylèneglycol ; diméthacrylate de diéthylèneglycol, diacrylate de 1,6-hexanediol ; diméthacrylate de 1,6-hexanediol ; diacrylate de néopentylglycol ; di(méth)acrylate de néopentylglycol ; diméthacrylate de polyéthylèneglycol (600) (où 600 désigne le poids moléculaire moyen en nombre approximatif du fragment polyéthylèneglycol) ; diacrylate de polyéthylèneglycol (200) ; diméthacrylate

de 1,12-dodécanediol ; diacrylate de tétraéthylèneglycol ; diacrylate de triéthylèneglycol, diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol, diacrylate de tripropylèneglycol, diacrylate de polybutadiène ; diacrylate de méthylpentanediol ; diacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₂ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₃ ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₃ ; diméthacrylate de cyclohexanediméthanol ; diacrylate de cyclohexanediméthanol ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₁₀ (où le numéro suivant « éthoxylé » est le nombre moyen de fragments oxyalkylène par molécule) ; diacrylate de dipropylèneglycol ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₄ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₆ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₈ ; diacrylates d'hexanediol alcoxylé ; diacrylate de cyclohexanediméthanol alcoxylé ; diacrylate de dodécane ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₄ ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₁₀ ; diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; diméthacrylate de polypropylèneglycol (400) ; diacrylates métalliques ; diacrylates métalliques modifiés ; diméthacrylates métalliques ; diméthacrylate de polyéthylèneglycol (1000) ; polybutadiène méthacrylé ; diacrylate de néopentylglycol propoxylé₂ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₃₀ ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₃₀ ; diacrylates de néopentylglycol alcoxylé ; diméthacrylates de polyéthylèneglycol ; diacrylate de 1,3-butylèneglycol ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₂ ; diacrylate de dipropylèneglycol ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₄ ; diacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; diméthacrylate de polyéthylèneglycol (1000) ; diacrylate de tricyclodécanediol ; diacrylates de néopentylglycol propoxylé tels que diacrylate de néopentylglycol propoxylé₂ ; diacrylates d'alcools aliphatiques alcoxylés ; triméthacrylate de triméthylolpropane ; triacrylate de triméthylolpropane ; triacrylate d'isocyanurate de tris (2-hydroxyéthyle) ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₂₀ ; triacrylate de pentaérythritol ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₃ ; triacrylate de triméthylolpropane propoxylé₃ ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₆ ; triacrylate de triméthylolpropane propoxylé₆ ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₉ ; esters d'acrylate trifonctionnel alcoxylé ; esters de méthacrylate trifonctionnel ; esters d'acrylate trifonctionnel ; triacrylate de glycéryle propoxylé₃ ; triacrylate de glycéryle propoxylé_{5,5} ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₁₅ ; esters d'acide phosphorique trifonctionnels ; esters d'acide acrylique trifonctionnels ; tétraacrylate de pentaérythritol ; tétraacrylate de di-triméthylolpropane ; tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé₄ ; tétraacrylate de pentaérythritol polyoxyéthylénique ; pentaacrylate de dipentaérythritol ; et esters de pentaacrylate.

[0168] La composition polymérisable de l'invention peut comprendre 0 à 99,5 %, en particulier 5 à 90 %, plus particulièrement 10 à 80 %, encore plus particulièrement 15 à 75 %, plus particulièrement encore 20 à 70 % en poids de monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate sur la base du poids total de la composition polymérisable. En par-

ticulier, la composition polymérisable de l'invention peut comprendre 5 à 50 % ou 10 à 50 % ou 15 à 50 % ou 20 à 50 % ou 25 à 50 % ou 30 à 50 %, en poids de monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate sur la base du poids total de la composition polymérisable. En particulier, la composition polymérisable de l'invention peut comprendre 50 à 99,5 % ou 55 à 99,5 % ou 60 à 99,5 % ou 65 à 99,5 % ou 70 à 99,5 %, en poids de monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate sur la base du poids total de la composition polymérisable.

- [0169] Dans un mode de réalisation, le composé éthyléniquement insaturé comprend un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate. Le composé éthyléniquement insaturé peut comprendre un mélange d'oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate.
- [0170] L'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut être choisi afin d'augmenter la flexibilité, la résistance et/ou le module, parmi d'autres attributs, d'un polymère durci préparé à l'aide de la composition polymérisable de la présente invention.
- [0171] L'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut avoir 1 à 18 groupes (méth)acrylate, en particulier 2 à 6 groupes (méth)acrylate, plus particulièrement 2 à 6 groupes acrylate.
- [0172] L'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate peut présenter un poids moléculaire moyen en nombre supérieur ou égal à 600 g/mole, en particulier 800 à 15 000 g/mole, plus particulièrement 1 000 à 5 000 g/mole.
- [0173] En particulier, les oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate peuvent être choisis dans le groupe consistant en des oligomères d'uréthane fonctionnalisés par (méth)acrylate (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate d'uréthane, » « oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane » ou « oligomères de (méth)acrylate de carbamate »), des oligomères d'époxy fonctionnalisés par (méth)acrylate (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate d'époxy »), des oligomères de polyéther fonctionnalisés par (méth)acrylate (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate de polyéther »), des oligomères de polydiène fonctionnalisés par (méth)acrylate (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate de polydiène »), des oligomères de polycarbonate fonctionnalisés par (méth)acrylate (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate de polycarbonate »), et des oligomères de polyester fonctionnalisés par (méth)acrylate (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate de polyester ») et des mélanges correspondants.
- [0174] Préférentiellement, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend un oligomère d'uréthane fonctionnalisé par (méth)acrylate, plus préférentiellement un oligomère d'uréthane fonctionnalisé par acrylate.
- [0175] Avantageusement, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend un oligomère d'uréthane fonctionnalisé par (méth)acrylate ayant deux groupes

(méth)acrylate, plus préférablement un oligomère d'uréthane fonctionnalisé par acrylate ayant deux groupes acrylate.

[0176] Des oligomères de (méth)acrylate de polyester donnés à titre d'exemple comprennent les produits de réaction d'acide acrylique ou méthacrylique ou des mélanges ou des équivalents synthétiques correspondants avec des polyester polyols terminés par un groupe hydroxyle. Le procédé de réaction peut être conduit de sorte que tous, ou essentiellement tous, les groupes hydroxyle du polyester polyol ont été (méth)acrylés, particulièrement dans des cas où le polyester polyol est difonctionnel. Les polyester polyols peuvent être préparés par des réactions de polycondensation de composants fonctionnalisés par polyhydroxyle (en particulier, des diols) et des composés fonctionnalisés par poly(acide carboxylique) (en particulier, des acides et des anhydrides dicarboxyliques). Les composants fonctionnalisés par polyhydroxyle et fonctionnalisés par poly(acide carboxylique) peuvent chacun avoir des structures linéaires, ramifiées, cycloaliphatiques ou aromatiques et peuvent être utilisés individuellement ou en tant que mélanges.

[0177] Des exemples de (méth)acrylates d'époxy appropriés comprennent les produits de réaction d'acide acrylique ou méthacrylique ou des mélanges correspondants avec une résine époxy (éther ou ester de polyglycidyle). La résine époxy peut, en particulier, être choisie parmi l'éther de diglycidyle de bisphénol A, l'éther de diglycidyle de bisphénol F, l'éther de diglycidyle de bisphénol S, l'éther de diglycidyle de bisphénol A bromé, l'éther de diglycidyle de bisphénol F bromé, l'éther de diglycidyle de bisphénol S bromé, une résine novolak époxy, l'éther de diglycidyle de bisphénol A hydrogéné, l'éther de diglycidyle de bisphénol F hydrogéné, l'éther de diglycidyle de bisphénol S hydrogéné, le 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3',4'-époxy cyclohexanecarboxylate, le 2-(3,4-époxy cyclohexyl-5,5-spiro-3,4-époxy) cyclohexane-1,4-dioxanne, le bis(3,4-époxy cyclohexylméthyl) adipate, l'oxyde de vinyl cyclohexène, le 4-vinyl époxy cyclohexane, le bis(3,4-époxy-6-méthyl cyclohexylméthyl) adipate, le 3,4-époxy-6-méthyl cyclohexyl-3',4'-époxy-6'-méthyl cyclohexanecarboxylate, le méthylène bis(3,4-époxy cyclohexane), le diépoxyde de dicyclopentadiène, le di(3,4-époxy cyclohexylméthyl) éther d'éthylène glycol, l'éthylène bis(3,4-époxy cyclohexanecarboxylate), l'éther de diglycidyle de 1,4-butanediol, l'éther de diglycidyle de 1,6-hexanediol, l'éther de triglycidyle de glycérol, l'éther de triglycidyle de triméthylolpropane, l'éther de diglycidyle de polyéthylène glycol, l'éther de diglycidyle de polypropylène glycol, des éthers de polyglycidyle d'un polyéther polyol obtenu par l'addition d'un ou plusieurs oxydes d'alkylène à un alcool polyhydrique aliphatique tel que l'éthylène glycol, le propylène glycol, et le glycérol, des esters de diglycidyle d'acides dibasiques aliphatiques à chaîne longue, des éthers de monoglycidyle d'alcools supérieurs aliphatiques, des

éthers de monoglycidyle de phénol, de crésol, de butylphénol, ou des polyéther alcools obtenus par l'addition d'oxyde d'alkylène à ces composés, des esters de glycidyle d'acides gras supérieurs, l'huile de fèves de soja époxydée, l'acide époxybutylstéarique, l'acide époxyoctylstéarique, l'huile de graines de lin époxydée, un polybutadiène époxydé, et similaire.

[0178] Les oligomères de (méth)acrylate de polyéther appropriés comprennent, mais sans s'y limiter, les produits de réaction de condensation d'acide acrylique ou méthacrylique ou des mélanges ou des équivalents synthétiques correspondants avec des polyétherols qui sont des polyéther polyols (tels qu'un polyéthylèneglycol, un polypropylèneglycol ou un polytétraméthylèneglycol). Les polyétherols appropriés peuvent être des substances linéaires ou ramifiées contenant des liaisons éther et des groupes hydroxyle terminaux. Les polyétherols peuvent être préparés par polymérisation par ouverture de cycle d'éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane ou des oxydes d'alkylène (par ex. l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène) avec une molécule de départ. Les molécules de départ appropriées comprennent l'eau, des matières fonctionnalisées par polyhydroxyle, des polyester polyols et des amines.

[0179] Des oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane (parfois également dénommés « oligomères de (méth)acrylate d'uréthane ») appropriés pour une utilisation dans les compositions polymérisables de la présente invention comprennent des uréthanes à base de polyester polyols et polyéther polyols aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques et des diisocyanates de polyester aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques et des diisocyanates de polyéther coiffés avec des groupes terminaux (méth)acrylate. Les oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane appropriés comprennent, par exemple, des oligomères de diacrylate et tétraacrylate d'uréthane à base de polyester aliphatique, des oligomères de diacrylate et tétraacrylate d'uréthane à base de polyéther aliphatique, ainsi que des oligomères de diacrylate et tétraacrylate d'uréthane à base de polyester/polyéther aliphatique.

[0180] Les oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane peuvent être préparés par la mise en réaction de polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques (par ex. diisocyanate, triisocyanate) avec des polyester polyols, des polyéther polyols, des polycarbonate polyols, des polycaprolactone polyols, des polyorganosiloxane polyols (par ex. des polydiméthylsiloxane polyols), ou des polydiène polyols (par ex. des polybutadiène polyols), terminés par un groupe OH, ou des combinaisons correspondantes, pour former des oligomères fonctionnalisés par isocyanate qui sont ensuite mis à réagir avec des (méth)acrylates fonctionnalisés par hydroxyle tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle ou le méthacrylate d'hydroxyéthyle pour fournir des groupes (méth)acrylate terminaux. Par exemple, les oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane peuvent contenir deux, trois, quatre groupes fonctionnels (méth)acrylate par

molécule ou plus. D'autres ordres d'addition peuvent également être pratiqués pour préparer le (méth)acrylate de polyuréthane, comme il est connu dans l'art. Par exemple, le (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle peut être d'abord mis à réagir avec un polyisocyanate pour obtenir un (méth)acrylate fonctionnalisé par isocyanate, qui peut ensuite être mis à réagir avec un polyester polyol, un polyéther polyol, un polycarbonate polyol, un polycaprolactone polyol, un polydiméthylsiloxane polyol ou un polybutadiène polyol, terminé par un groupe OH, ou une combinaison correspondante. Dans encore un autre mode de réalisation, un polyisocyanate peut d'abord être mis à réagir avec un polyol, y compris l'un quelconque parmi les types de polyols mentionnés précédemment, pour obtenir un polyol fonctionnalisé par isocyanate, qui est ensuite mis à réagir avec un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle pour donner un (méth)acrylate de polyuréthane. En variante, tous les composants peuvent être combinés et mis à réagir en même temps.

[0181] Les oligomères de (méth)acrylate d'acrylique appropriés (parfois également appelés dans l'art « oligomères d'acrylique ») comprennent des oligomères qui peuvent être décrits comme des substances ayant un squelette d'acrylique oligomérique qui est fonctionnalisé avec un ou plusieurs groupes (méth)acrylate (qui peuvent être au niveau d'une terminaison de l'oligomère ou pendants au squelette d'acrylique). Le squelette d'acrylique peut être un homopolymère, un copolymère statistique ou un copolymère à blocs composé de motifs répétitifs de monomères de type acrylique. Les monomères de type acrylique peuvent être n'importe quel (méth)acrylate monomérique tel que des (méth)acrylates de C1-C6 alkyle ainsi que des (méth)acrylates fonctionnalisés tels que des (méth)acrylates portant des groupes hydroxyle, acide carboxylique et/ou époxy. Les oligomères de (méth)acrylate d'acrylique peuvent être préparés à l'aide de toute procédure connue dans l'art, telle que l'oligomérisation de monomères, au moins une partie desquels étant fonctionnalisée par des groupes hydroxyle, acide carboxylique et/ou époxy (par ex., des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, un acide (méth)acrylique, un (méth)acrylate de glycidyle) pour obtenir un intermédiaire de type oligomère fonctionnalisé, qui est ensuite mis à réagir avec un ou plusieurs réactants contenant un (méth)acrylate pour introduire les groupes fonctionnels (méth)acrylate souhaités.

[0182] La composition polymérisable de l'invention peut comprendre 0 à 99,5 %, en particulier 5 à 90 %, plus particulièrement 10 à 80 %, encore plus particulièrement 15 à 75 %, plus particulièrement encore 20 à 70 % en poids d'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate sur la base du poids total de la composition polymérisable. En particulier, la composition polymérisable de l'invention peut comprendre 5 à 50 % ou 10 à 50 % ou 15 à 50 % ou 20 à 50 % ou 25 à 50 % ou 30 à 50 %, en poids d'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate sur la base du poids total de la composition polymérisable. En variante, la composition polymérisable de l'invention peut comprendre

50 à 99,5 % ou 55 à 99,5 % ou 60 à 99,5 % ou 65 à 99,5 % ou 70 à 99,5 %, en poids d'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate sur la base du poids total de la composition polymérisable.

[0183] Dans un mode de réalisation, le composé éthyléniquement insaturé comprend un acrylate modifié par une amine. Le composé éthyléniquement insaturé peut comprendre un mélange d'acrylates modifiés par une amine.

[0184] Un acrylate modifié par une amine est obtenu par la mise en réaction d'un composé fonctionnalisé par acrylate avec un composé contenant une amine (addition d'aza-Michael). L'acrylate modifié par une amine comprend au moins un groupe acrylate restant (c'est-à-dire un groupe acrylate qui n'a pas réagi avec le composé contenant une amine pendant l'addition d'aza-Michael) et/ou au moins un groupe (méth)acrylate (qui peut ne pas être réactif envers des amines primaires ou secondaires).

[0185] Le composé fonctionnalisé par acrylate peut être un monomère fonctionnalisé par acrylate et/ou un oligomère fonctionnalisé par acrylate tel que défini ci-dessus.

[0186] Le composé contenant une amine comprend un groupe amine primaire ou secondaire et éventuellement un groupe amine tertiaire. Le composé contenant une amine peut comprendre plus d'un groupe amine primaire et/ou secondaire. Le composé contenant une amine peut être choisi parmi la monoéthanolamine (2-aminoéthanol), la 2-éthylhexylamine, l'octylamine, la cyclohexylamine, la sec-butylamine, l'isopropylamine, la diéthylamine, la diéthanolamine, la dipropylamine, la dibutylamine, la 2-(méthylamino)éthano-1,2-méthoxyéthylamine, la bis(2-hydroxypropyl)amine, la diisopropylamine, la dipentylamine, la dihexylamine, la bis(2-éthylhexyl)amine, la 1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine, la N-benzylméthylamine, la morpholine, la pipéridine, la dioctylamine, et la di-cocoamine, la diméthylaminopropylamine, la diméthylaminopropylaminopropylamine, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, le 1,3-bis(aminométhyl)cyclohexane, la 1,4-bis(3-aminopropyl)pipérazine, l'aniline et une benzocaïne éventuellement substituée (4-aminobenzoate d'éthyle).

[0187] Des exemples d'acrylates modifiés par une amine disponibles dans le commerce comprennent CN3705, CN3715, CN3755, CN381 et CN386, tous disponibles auprès d'Arkema. Des versions polymériques ou à plusieurs amino sont également appropriées.

[0188] La composition polymérisable peut comprendre de 0 % à 25 %, en particulier 2,5 % à 20 %, plus particulièrement 5 à 15 %, en poids d'acrylate modifié par une amine sur la base du poids total de la composition polymérisable.

[0189] Photoinitiateur

[0190] La composition polymérisable de l'invention peut comprendre un photoinitiateur

différent d'un composé de formule (I).

- [0191] Le photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) peut être un photoinitiateur de radicaux, en particulier un photoinitiateur de radicaux ayant une activité de type Norrish I et/ou une activité de type Norrish II, plus particulièrement un photoinitiateur de radicaux ayant une activité de type Norrish I.
- [0192] Des types non limitants de photoinitiateurs de radicaux appropriés pour une utilisation dans les compositions polymérisables de la présente invention comprennent, par exemple, les benzoïnes, les éthers de benzoïne, les acétophénonnes, les α -hydroxyacétophénonnes, le benzile, les cétales de benzile, les anthraquinones, les oxydes de phosphine, les oxydes d'acylphosphine, les α -hydroxycétone, les phényl-glyoxylates, les α -aminocétone, les benzophénones, les thioxanthones, les xanthones, les dérivés d'acridine, les dérivés de phénazène, les dérivés de quinoxaline, les composés de triazine, les formiates de benzoyl, les oximes aromatiques, les métallocènes, les composés de type acylsilyle ou acylgermanyle, les camphoquinones, des dérivés polymériques correspondants, et des mélanges correspondants.
- [0193] Des exemples de photoinitiateurs de radicaux appropriés comprennent, sans s'y limiter, la 2-méthylanthraquinone, la 2-éthylanthraquinone, la 2-chloroanthraquinone, la 2-benzylanthraquinone, la 2-t-butylanthraquinone, la 1,2-benzo-9,10-anthraquinone, le benzile, les benzoïnes, les éthers de benzoïne, la benzoïne, l'éther méthylique de benzoïne, l'éther éthylique de benzoïne, l'éther isopropylique de benzoïne, l' α -méthylbenzoïne, l' α -phénylbenzoïne, la cétone de Michler, les acétophénonnes telles que les 2,2-dialcoxybenzophénones et les 1-hydroxyphénylcétone, la benzophénone, la 4,4'-bis-(diéthylamino)benzophénone, l'acétophénone, la 2,2-diéthoxyacétophénone, la diéthoxyacétophénone, la 2-isopropylthioxanthone, la thioxanthone, la diéthylthioxanthone, la 1,5-acétonaphtylène, la cétone de benzil, α -hydroxy cétone, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphényl phosphine, le diméthylcétal de benzile, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone, la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone, la 2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropanone-1, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propanone, une α -hydroxycétone oligomérique, des oxydes de benzoylphosphine, l'oxyde de phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine, l'éthyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phényl phosphinate, l'anisoïne, l'anthraquinone, le monohydrate du sel de sodium de l'acide anthraquinone-2-sulfonique, le (benzène)tricarboxylchrome, le benzile, l'éther d'isobutyle de benzoïne, un mélange 50/50 benzophénone/1-hydroxycyclohexyl phényl cétone, le dianhydride 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, le 4-benzoylbiphényle, la 2-benzyl-2-(diméthylamino)-4'-morpholinobutyrophénone, la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone, la 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, la camphoquinone, la 2-chlorothioxanthén-9-one, la dibenzosubérène, la

4,4'-dihydroxybenzophénone, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, la 4-(diméthylamino)benzophénone, le 4,4'-diméthylbenzile, la 2,5-diméthylbenzophénone, la 3,4-diméthylbenzophénone, un mélange 50/50 oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine/2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, la 4'-éthoxyacétophénone, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, l'oxyde de phényl-bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine, le ferrocène, la 3'-hydroxyacétophénone, la 4'-hydroxyacétophénone, la 3-hydroxybenzophénone, la 4-hydroxybenzophénone, la 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone, la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, la 2-méthylbenzophénone, la 3-méthylbenzophénone, le méthylbenzoylformiate, la 2-méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophénone, la phénanthrènequinone, la 4'-phénoxyacétophénone, l'hexafluorophosphate de (cumène)cyclopentadiényl fer(ii), le 9,10-diéthoxyanthracène et le 9,10-dibutoxyanthracène, le 2-éthyl-9,10-diméthoxyanthracène, la thioxanthén-9-one et des combinaisons correspondantes.

- [0194] En particulier, le photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) peut être une benzophénone (telle que Speedcure® BP, Speedcure® 7005, Speedcure® 7006), une thioxanthone (telle que Speedcure® 7010, Speedcure® ITX), une α -hydroxyacétophénone, un oxyde d'acylphosphine (tel que Speedcure® BPO, Speedcure® TPO, Speedcure® TPO-L). Préférentiellement, le photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) est le Speedcure® BPO.
- [0195] Le rapport molaire entre un composé de formule (I) et un photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) peut être modifié comme approprié en fonction du ou des photoinitiateurs choisis, des quantités et types d'espèces polymérisables qui sont destinées à être photopolymérisées, de la source de rayonnement et des conditions de rayonnement utilisées, parmi d'autres facteurs. Typiquement, cependant, le rapport molaire entre un composé de formule (I) et un photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) peut être de 10/90 à 90/10, ou de 20/80 à 80/20, ou de 30/70 à 70/30, ou de 40/60 à 60/40 ou de 45/55 à 55/45.
- [0196] Synergiste de type amine
- [0197] La composition polymérisable de la présente invention peut comprendre un synergiste de type amine. La composition polymérisable peut comprendre un mélange de synergistes de type amine.
- [0198] Les synergistes de type amine peuvent être introduits dans la composition polymérisable de la présente invention afin d'agir de manière synergistique avec des photoinitiateurs de Type Norrish II et/ou pour réduire l'inhibition par l'oxygène. Des synergistes de types amine sont typiquement des amines tertiaires. Lorsqu'elle est utilisée en conjonction avec des photoinitiateurs de Type Norrish II, l'amine tertiaire fournit un

site donneur d'hydrogène actif pour l'état triplet excité du photoinitiateur, produisant ainsi un radical alkyl-amino réactif qui peut subséquemment initier la polymérisation. Les amines tertiaires sont également aptes à convertir des espèces de type peroxy non réactives, formées par réaction entre l'oxygène et des radicaux libres, en radicaux alkyl-amino réactifs, réduisant ainsi les effets de l'oxygène sur le durcissement.

[0199] Lorsque la composition polymérisable comprend un monomère ou oligomère de type acrylate modifié par une amine tel que défini ci-dessus, un synergiste de type amine ne doit pas être nécessairement ajouté à la composition.

[0200] Des exemples de synergistes de type amine appropriés comprennent des amines tertiaires à bas poids moléculaire (c'est-à-dire présentant un poids moléculaire inférieur à 200 g/mole) telles que la triéthanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine. D'autres types de synergistes de type amine sont les aminobenzoates, les aminobenzoates polymérisables, les aminobenzoates polymériques et des mélanges correspondants. Les exemples d'aminobenzoates comprennent l'éthyl 4-(diméthylamino)benzoate (EDB), le pentyl 4-(diméthylamino)benzoate, le 2-éthylhexyl 4-(diméthylamino)benzoate et le 2-butoxyéthyl 4-(diméthylamino)benzoate (BEDB).

[0201] La concentration de synergiste de type amine dans la composition polymérisable variera en fonction du type de composé qui est utilisé. Typiquement, cependant, la composition polymérisable est formulée pour comprendre de 0 % à 25 %, en particulier 0,5 % à 20 %, plus particulièrement 1 à 15 %, en poids de synergiste de type amine sur la base du poids total de la composition polymérisable.

[0202] Additifs

[0203] La composition polymérisable de la présente invention peut comprendre un additif. La composition polymérisable peut comprendre un mélange d'additifs.

[0204] En particulier, l'additif peut être choisi parmi des stabilisants (des antioxydants, des bloqueurs/absorbeurs de lumière, des inhibiteurs de polymérisation), des agents antimousse, des agents de fluidité ou de nivellement, des matières colorantes, des dispersants, des additifs de glissement, des charges, des agents de transfert de chaînes, des agents thixotropes, des agents matifiants, des modificateurs de résistance aux chocs, des cires, des mélanges correspondants, et de tout autre additif conventionnellement utilisé dans les techniques des revêtements, des agents d'étanchéité, des adhésifs, du moulage, de l'impression 3D ou des encres.

[0205] La composition polymérisable peut comprendre un stabilisant.

[0206] Des stabilisants peuvent être introduits dans la composition polymérisable de la présente invention afin de fournir une stabilité au stockage et une durée de conservation adéquates. En outre, des stabilisants peuvent être utilisés pendant la préparation de la composition polymérisable, pour protéger contre des réactions indésirables pendant le traitement des composants éthyléniquement insaturés de la com-

position polymérisable. Un stabilisant peut être un composé ou une substance qui retarde ou empêche la réaction ou le durcissement de groupes fonctionnels polymérisables de manière actinique présents dans une composition en l'absence de rayonnement actinique. Cependant, il sera avantageux de choisir une quantité et un type de stabilisant permettant à la composition d'être encore capable de durcir lorsqu'elle est exposée à un rayonnement actinique (c'est-à-dire que le stabilisant n'empêche pas le durcissement par rayonnement de la composition). Le stabilisant peut en particulier être un stabilisant de radicaux libres (c'est-à-dire un stabilisant qui fonctionne en inhibant des réactions de radicaux libres).

[0207] Tous les stabilisants connus dans la technique associée aux composés fonctionnalisés par (méth)acrylate peuvent être utilisés dans la présente invention. Les quinones représentent un type de stabilisant particulièrement préféré qui peut être utilisé dans le contexte de la présente invention. Tel qu'utilisé ici, le terme « quinone » comprend à la fois des quinones et des hydroquinones ainsi que des éthers correspondants tels que des éthers de monoalkyle, de monoaryle, de monoaralkyle et de bis(hydroxyalkyle) d'hydroquinones. Le monométhyléther d'hydroquinone est un exemple d'un stabilisant approprié qui peut être utilisé. D'autres stabilisants connus dans la technique tels que l'hydroquinone (HQ), le 4-tert-butylcatéchol (TBC), le 3,5-di-tertobutyl-4-hydroxytoluène (BHT), la phénothiazine (PTZ), le pyrogallol, des composés de type phosphite, le triphénylantimoine et des sels d'étain(II).

[0208] La concentration de stabilisant dans la composition polymérisable variera suivant le stabilisant ou la combinaison de stabilisants particuliers choisis à des fins d'utilisation et également suivant le degré de stabilisation souhaité et la susceptibilité des composants dans les compositions polymérisables à la dégradation en l'absence de stabilisant. Typiquement, cependant, la composition polymérisable est formulée pour comprendre de 5 à 5 000 ppm de stabilisant. Selon certains modes de réalisation de l'invention, le mélange réactionnel pendant chaque stade du procédé employé pour préparer la composition polymérisable contient au moins une quantité de stabilisant, par ex. au moins 10 ppm de stabilisant.

[0209] La composition polymérisable peut comprendre une matière colorante. Une matière colorante peut être un colorant, un pigment et des mélanges correspondants. Le terme « colorant », tel qu'utilisé ici, signifie une matière colorante présentant une solubilité de 10 mg/L ou plus dans le milieu dans lequel elle est introduite à 25 °C. Le terme « pigment » est défini dans la norme DIN 55943 comme une matière colorante qui est pratiquement insoluble dans le milieu d'application dans les conditions ambiantes correspondantes, donc présentant une solubilité inférieure à 10 mg/L dans celui-ci à 25 °C. Le terme « I. C. » est utilisé comme abréviation pour Indice de Couleur.

[0210] La matière colorante peut être un pigment. Des pigments organiques et/ou inor-

ganiques peuvent être utilisés. Si la matière colorante n'est pas un pigment autodispersible, les encres pour jet d'encre contiennent aussi préférablement un dispersant, plus préférablement un dispersant polymérique. Le pigment peut être noir, cyan, magenta, jaune, rouge, orange, violet, bleu, vert, brun et des mélanges correspondants. Les pigments peuvent être choisis parmi ceux décrits par HERBST, Willy, et al. *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*. 3^e édition. Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769.

- [0211] Des pigments particuliers comprennent :
- le noir de charbon ;
 - I.C. Pigment Blanc 1, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 21, 24, 25, 27, 28 et 32 ;
 - I.C. Pigment Jaune 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 180, 185 et 213 ;
 - I.C. Pigment Rouge 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 81:1, 81:3, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 169, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264, 270 et 272 ;
 - I.C. Pigment Violet 1, 2, 19, 23, 32, 37 et 3 ;
 - I.C. Pigment Bleu 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 et pigments de type phthalocyanine d'aluminium (pontée) ;
 - I.C. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 et 73 ;
 - I.C. Pigment Vert 7 et 36 ;
 - I.C. Pigment Brun 6 et 7 ;
- et des mélanges correspondants.
- [0212] La composition polymérisable de l'invention peut comprendre un dispersant. Le dispersant peut être utilisé pour disperser un matériau insoluble tel qu'un pigment ou une charge dans la composition polymérisable.
- [0213] Le dispersant peut être un dispersant polymérique, un tensioactif et des mélanges correspondants.
- [0214] Les dispersants polymériques typiques sont des copolymères de deux, trois, quatre, cinq monomères ou encore plus. Les propriétés des dispersants polymériques dépendent à la fois de la nature des monomères et de leur distribution dans le polymère. Les dispersants copolymériques ayant préférablement les compositions de polymère suivantes :
- copolymère statistique (par ex. ABBAABAB) ;
 - copolymère alterné (par ex. ABABABAB) ;
 - copolymère à gradient (par ex. AAABAABBABBB) ;
 - copolymères à blocs (par ex. AAAAABBBBBB) ;
 - copolymères greffés (squelette polymérique comportant des chaînes latérales poly-

mériques fixées au polymère) ;
et des formes mixtes de ces polymères.

[0215] Le dispersant polymérique peut présenter un poids moléculaire moyen en nombre Mn compris entre 500 et 30 000, plus préférablement entre 1 500 et 10 000.

[0216] Des exemples disponibles dans le commerce de dispersants polymériques comprennent :

- des dispersants DISPERBYK® disponibles auprès de BYK CHEMIE GMBH ;
- des dispersants SOLSPERSE® disponibles auprès de LUBRIZOL ;
- des dispersants TEGO® DISPERSE d'EVONIK ;
- des dispersants DISPEX®, EFKA® et JONCRYL® de BASF ;
- des dispersants DISPONER® d'ELEMENTIS.

[0217] Solvant

[0218] La composition polymérisable de l'invention peut être à base de solvant ou à base d'eau. Tel qu'utilisé ici, le terme « solvant » signifie un solvant organique non réactif, c'est-à-dire un solvant comprenant un atome de carbone et d'hydrogène qui ne réagit pas lorsqu'il est exposé à un rayonnement actinique utilisé pour durcir les compositions polymérisables décrites ici.

[0219] Avantageusement, les compositions polymérisables de la présente invention peuvent être formulées pour être exemptes de solvant. Par exemple, les compositions polymérisables de la présente invention peuvent contenir peu ou pas de solvant, par ex. moins de 10 % ou moins de 5 % ou moins de 1 % ou même 0 % en poids de solvant, sur la base du poids total de la composition polymérisable.

[0220] Formulations

[0221] La composition polymérisable de l'invention peut être formulée comme un système à un composant ou en une partie. Cela signifie que la composition polymérisable peut être durcie directement, c'est-à-dire qu'elle n'est pas combinée avec un autre composant ou une deuxième partie avant d'être durcie.

[0222] Dans un premier mode de réalisation, la composition polymérisable de l'invention peut comprendre :

- a) un composé de formule (I) ;
- b) un composé éthyléniquement insaturé ;
- c) éventuellement un synergiste de type amine ;
- d) éventuellement un photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) ;
- e) éventuellement un additif ;
- f) éventuellement un solvant.

[0223] La composition polymérisable du premier mode de réalisation peut comprendre ou consister essentiellement en :

- a) 0,5 à 25 %, en particulier 1 à 20 %, plus particulièrement 2 à 10 %, de composé de

formule (I) ;

b) 40 à 99,5 %, en particulier 50 à 95 %, plus particulièrement 60 à 90 %, de composé éthyléniquement insaturé ;

c) 0 à 10 %, en particulier 0,5 à 6 %, plus particulièrement 1 à 3 %, de photoinitiateur différent d'un composé de formule (I) ;

d) 0 à 15 %, en particulier 0 à 10 %, plus particulièrement 0 à 5 %, de synergiste de type amine ;

e) 0 à 30 % d'additif ;

f) 0 à 30 % de solvant ;

les % étant des % en poids sur la base du poids de la composition.

[0224] Préféablement, la composition polymérisable de l'invention ne comprend aucun composant autre que les composants a) à f). En conséquence, le poids total des composants a), b), c), d), e) et f) peut représenter 100 % du poids de la composition.

[0225] Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, la composition polymérisable est un liquide à 25 °C. Dans différents modes de réalisation de l'invention, les compositions polymérisables décrites ici sont formulées pour présenter une viscosité inférieure à 10 000 mPa.s, ou inférieure à 5 000 mPa.s, ou inférieure à 1 000 mPa.s, ou inférieure à 500 mPa.s, ou inférieure à 250 mPa.s, ou même inférieure à 100 mPa.s telle que mesurée à 25 °C à l'aide d'un viscosimètre Brookfield, modèle DV-II, en utilisant une tige 27 (la vitesse de la tige variant typiquement entre 20 et 200 tpm, en fonction de la viscosité). Dans des modes de réalisation avantageux de l'invention, la viscosité de la composition polymérisable est de 10 à 10 000 mPa.s, ou de 10 à 5 000 mPa.s, ou de 10 à 1 000 mPa.s, ou de 10 à 500 mPa.s, ou de 10 à 250 mPa.s, ou de 10 à 100 mPa.s à 25 °C.

[0226] Les compositions polymérisables décrites ici peuvent être des compositions qui doivent être soumises à un durcissement au moyen d'une polymérisation par voie radicalaire libre. Dans des modes de réalisation particuliers, les compositions polymérisables peuvent être photodurcies (c'est-à-dire, durcies par exposition à un rayonnement actinique tel que de la lumière, en particulier de la lumière visible ou UV). En particulier, la composition peut être durcie par une source de lumière LED.

[0227] La composition polymérisable de l'invention peut être une composition d'encre, une composition de vernis de surimpression, une composition de revêtement, une composition d'adhésif, une composition d'agent d'étanchéité, une composition de moulage, une composition dentaire, une composition cosmétique ou une composition d'impression 3D, en particulier une composition d'encre.

[0228] Les applications d'utilisation finale pour les compositions polymérisables comprennent, mais ne sont pas limitées à, des encres, des revêtements, des adhésifs, des résines pour fabrication additive (telles que des résines pour impression 3D), des

résines pour moulage, des agents d'étanchéité, des composites, des couches anti-statiques, des applications électroniques, des matériaux recyclables, des matériaux intelligents capables de détecter et de répondre à des stimuli, des matériaux d'emballage, des articles de soin personnel, des produits cosmétiques, des articles pour une utilisation dans l'agriculture, dans le traitement de l'eau ou de produits alimentaires, ou dans l'élevage d'animaux, et des matériaux biomédicaux. Les compositions polymérisables de l'invention trouvent ainsi une utilité dans la production d'articles biocompatibles. De tels articles peuvent, par exemple, présenter une biocompatibilité élevée, une faible cytotoxicité et/ou une faible teneur en composés extractibles.

[0229] La composition selon l'invention peut en particulier être utilisée pour obtenir un produit durci et un article imprimé en 3D selon les procédés suivants.

[0230] Procédé pour la préparation d'un produit durci et d'un article imprimé en 3D

[0231] Le procédé pour la préparation d'un produit durci selon l'invention comprend le durcissement de la composition polymérisable de l'invention. En particulier, la composition polymérisable peut être durcie par exposition de la composition à un rayonnement. Plus particulièrement, la composition polymérisable peut être durcie par exposition de la composition à un rayonnement UV, UV proche et/ou visible. La composition polymérisable peut avantageusement être durcie par exposition de la composition à une source de lumière LED.

[0232] Le durcissement peut être accéléré ou facilité en fournissant de l'énergie à la composition polymérisable, tel que par chauffage de la composition polymérisable. Ainsi, le produit durci peut être considéré comme le produit de réaction de la composition polymérisable, formé par durcissement. Une composition polymérisable peut être partiellement durcie par l'exposition à un rayonnement actinique, un durcissement supplémentaire étant réalisé en chauffant l'article partiellement durci. Par exemple, un produit formé à partir de la composition polymérisable peut être chauffé à une température allant de 40 °C à 120 °C pendant une période de temps allant de 5 minutes à 12 heures.

[0233] Avant le durcissement, la composition polymérisable peut être appliquée à une surface d'un substrat d'une manière conventionnelle connue quelconque, par exemple, par pulvérisation, projection, revêtement au couteau, revêtement au rouleau, coulée, revêtement au tambour, immersion, et similaire et des combinaisons correspondantes. Une application indirecte utilisant un procédé de transfert peut également être utilisée.

[0234] Le substrat sur lequel la composition polymérisable est appliquée et durcie peut être tout type de substrat. Des substrats appropriés sont détaillés ci-dessous. Lorsqu'elle est utilisée en tant qu'adhésif, la composition polymérisable peut être placée entre deux substrats, puis durcie, la composition durcie liant ainsi les substrats ensemble pour produire un article collé. Les compositions polymérisables selon la présente invention

peuvent également être formées ou durcies selon une méthode en vrac (par ex., la composition polymérisable peut être coulée dans un moule approprié et ensuite durcie).

- [0235] Le produit durci obtenu par le procédé de l'invention peut être une encre, un vernis de surimpression, un revêtement, un adhésif, un agent d'étanchéité, un article moulé, un matériau dentaire ou un article imprimé en 3D, en particulier une encre.
- [0236] Un article imprimé en 3D peut, en particulier, être obtenu par un procédé pour la préparation d'un article imprimé en 3D qui comprend l'impression d'un article en 3D avec la composition de l'invention. En particulier, le procédé peut comprendre l'impression d'un article en 3D couche par couche ou de manière continue.
- [0237] Une pluralité de couches d'une composition polymérisable selon la présente invention peut être appliquée sur une surface d'un substrat ; la pluralité de couches peut être durcie simultanément (par exposition à une dose unique de rayonnement, par exemple) ou bien chaque couche peut être durcie successivement avant l'application d'une couche supplémentaire de la composition polymérisable.
- [0238] Les compositions polymérisables qui sont décrites ici peuvent être utilisées comme résines dans des applications d'impression tridimensionnelle. L'impression tridimensionnelle (3D) (également dénommée fabrication additive) est un procédé dans lequel un modèle numérique 3D est fabriqué par l'accumulation de matériau de construction. L'objet 3D imprimé est créé en utilisant les données de conception assistée par ordinateur (CAO) d'un objet par construction séquentielle de couches ou tranches bidimensionnelles (2D) qui correspondent à des sections transversales d'objets 3D. La stéréolithographie (SL) est un type de fabrication additive dans lequel une résine liquide est durcie par exposition sélective à un rayonnement pour former chaque couche 2D. Le rayonnement peut être sous la forme d'ondes électromagnétiques ou d'un faisceau d'électrons. La source d'énergie la plus communément appliquée est un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge.
- [0239] La stéréolithographie et d'autres procédés d'impression 3D photodurcissables appliquent typiquement des sources de lumière de faible intensité pour irradier chaque couche d'une résine photodurcissable pour former l'article souhaité. Par conséquent, les cinétiques de polymérisation de résines photodurcissables et la résistance en vert de l'article imprimé sont des critères importants qui détermineront si une résine photodurcissable particulière polymérisera (durcira) suffisamment lorsqu'elle est irradiée et aura une résistance en vert suffisante pour maintenir son intégrité par l'intermédiaire du procédé d'impression 3D et d'un post-traitement.
- [0240] Les compositions polymérisables de l'invention peuvent être utilisées comme formulations de résine pour impression 3D, c'est-à-dire des compositions destinées à une utilisation dans la fabrication d'articles tridimensionnels à l'aide de techniques d'impression 3D. De tels articles tridimensionnels peuvent être autoportants/auto-

soutenus et peuvent consister essentiellement en ou consister en une composition selon la présente invention qui a été durcie. L'article tridimensionnel peut également être un composite, comprenant au moins un composant consistant essentiellement ou consistant en une composition durcie telle que mentionnée précédemment ainsi que d'au moins un composant supplémentaire composé d'un ou plusieurs matériaux différents d'une telle composition durcie (par exemple, un composant métallique ou un composant thermoplastique ou une charge inorganique ou un renfort fibreux). Les compositions polymérisables de la présente invention sont particulièrement utiles dans l'impression par lumière numérique (ILN), bien que d'autres types de procédés d'impression tridimensionnelle (3D) puissent également être pratiqués à l'aide des compositions polymérisables de l'invention (par ex., SLA, jet d'encre, impression multijet, impression piézoélectrique, extrusion durcie de manière actinique, et impression par dépôt de gel). Les compositions polymérisables de la présente invention peuvent être utilisées dans une opération d'impression tridimensionnelle conjointement avec un autre matériau qui fonctionne comme un échafaudage ou un support pour l'article formé à partir de la composition polymérisable de la présente invention.

[0241] Ainsi, les compositions polymérisables de la présente invention sont utiles dans la pratique de différents types de techniques de fabrication ou d'impression tridimensionnelles, dont des procédés dans lesquels la construction d'un objet tridimensionnel est effectuée par étapes ou couche par couche. Dans de tels procédés, la formation de couches peut être effectuée par solidification (durcissement) de la composition polymérisable sous l'effet d'une exposition à un rayonnement, tel qu'une irradiation visible, UV ou une autre irradiation actinique. Par exemple, de nouvelles couches peuvent être formées au niveau de la surface supérieure de l'objet en croissance ou au niveau de la surface inférieure de l'objet en croissance. Les compositions polymérisables de la présente invention peuvent également être avantageusement employées dans des procédés de production d'objets tridimensionnels par fabrication additive dans lesquels le procédé est mis en œuvre de manière continue. Par exemple, l'objet peut être produit à partir d'une interface liquide. Des procédés appropriés de ce type sont parfois dénommés, dans la technique, procédés « de produit (ou d'impression) d'interface (ou d'interphase) liquide en continu » (« CLIP »). De tels procédés sont décrits, par exemple, dans les documents WO 2014/126830; WO 2014/126834 ; WO 2014/126837 ; et Tumbleston et al., "Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects," Science Vol. 347, numéro 6228, p. 1349-1352 (20 mars 2015).

[0242] La composition polymérisable peut être fournie en l'éjectant à partir d'une tête d'impression plutôt que de la fournir à partir d'une cuve. Ce type de procédé est couramment dénommé impression 3D à jet d'encre ou multijet. Une ou plusieurs sources de durcissement aux UV montées juste derrière la tête d'impression à jet

d'encre durcissent la composition polymérisable immédiatement après qu'elle est appliquée au substrat de surface construit ou à des couches appliquées précédemment. Deux têtes d'impression ou plus peuvent être utilisées dans le procédé qui permet l'application de différentes compositions à différentes zones de chaque couche. Par exemple, des compositions de différentes couleurs ou différentes propriétés physiques peuvent être appliquées simultanément pour créer des pièces imprimées en 3D de composition variable. Dans un usage commun, des matériaux de support, qui sont éliminés plus tard pendant le post-traitement, sont déposés en même temps que les compositions utilisées pour créer la pièce imprimée en 3D souhaitée. Les têtes d'impression peuvent fonctionner à des températures d'environ 25 °C jusqu'à environ 100 °C. Les viscosités des compositions polymérisables peuvent être inférieures à 30 mPa.s à la température de fonctionnement de la tête d'impression.

[0243] Le procédé pour la préparation d'un article imprimé en 3D peut comprendre les étapes suivantes :

- a) application (par ex., revêtement) d'une première couche d'une composition polymérisable conformément à la présente invention sur une surface ;
- b) durcissement de la première couche, au moins partiellement, pour obtenir une première couche durcie ;
- c) application (par ex., revêtement) d'une deuxième couche de la composition polymérisable sur la première couche durcie ;
- d) durcissement de la deuxième couche, au moins partiellement, pour obtenir une deuxième couche durcie collée à la première couche durcie ; et
- e) répétition des étapes c) et d) un nombre souhaité de fois pour construire l'article tridimensionnel.

[0244] Après que l'article 3D a été imprimé, il peut être soumis à une ou plusieurs étapes de post-traitement. Les étapes de post-traitement peuvent être choisies parmi l'une ou plusieurs des étapes suivantes : élimination d'une structure de support imprimée, lavage avec de l'eau et/ou des solvants organiques pour éliminer des résines résiduelles, et post-traitement à l'aide d'un traitement thermique et/ou d'un rayonnement actinique soit simultanément, soit séquentiellement. Les étapes de post-traitement peuvent être utilisées pour transformer l'article fraîchement imprimé en un article fini, fonctionnel prêt à être utilisé dans son application prévue.

[0245] Procédé d'impression à jet d'encre

[0246] Le procédé d'impression à jet d'encre selon l'invention comprend la projection de la composition polymérisable de l'invention sur un substrat.

[0247] Le substrat sur lequel la composition polymérisable est projetée peut être tout type de substrat. Des substrats appropriés sont détaillés ci-dessous.

[0248] La composition polymérisable peut être projetée par une ou plusieurs têtes

d'impression éjectant de petites gouttelettes d'une manière contrôlée à travers des buses sur un substrat qui se déplace par rapport à la tête ou aux têtes d'impression.

[0249] La tête d'impression peut être une tête piézoélectrique ou une tête d'impression de type continu.

[0250] Le procédé d'impression à jet d'encre peut être mis en œuvre dans un mode d'impression de passage unique ou à plusieurs passages.

[0251] Le procédé d'impression à jet d'encre peut en outre comprendre une étape de durcissement aux UV. Dans l'impression à jet d'encre, le dispositif de durcissement aux UV peut être agencé en combinaison avec la tête d'impression de l'imprimante à jet d'encre, se déplaçant avec celle-ci de sorte que l'encre liquide pour jet d'encre durcissable aux UV soit exposée à un rayonnement durcissant très peu de temps après avoir été projetée.

[0252] Dans un mode de réalisation particulièrement préféré, l'étape de durcissement aux UV est réalisée à l'aide de sources de lumière LED UV.

[0253] Pour faciliter le durcissement, l'imprimante à jet d'encre peut comprendre une ou plusieurs unités de déplétion de l'oxygène. Les unités de déplétion de l'oxygène placent une couverture d'azote ou d'un autre gaz relativement inerte (par ex. CO₂), avec une position ajustable et une concentration de gaz inerte ajustable, afin de réduire la concentration d'oxygène dans l'environnement de durcissement.

[0254] Substrat

[0255] Le substrat sur lequel la composition polymérisable de l'invention est appliquée peut être tout type de substrat.

[0256] Le substrat peut être un substrat de céramique, métallique, minéral, cellulosique, à base d'animal ou polymérique. Le substrat peut également être une partie d'un corps humain, telle qu'une dent ou un ongle.

[0257] Le substrat peut être poreux ou sensiblement non poreux. Les substrats peuvent être transparents, translucides ou opaques.

[0258] Des exemples de substrats de céramique comprennent des céramiques à base d'alumine et des céramiques à base de zircone.

[0259] Des exemples de substrats métalliques comprennent le titane, l'or, l'argent, le cuivre, le laiton, l'acier et le bronze.

[0260] Des exemples de substrats minéraux comprennent le verre, l'amiante et le basalte.

[0261] Des exemples de substrats cellulosiques comprennent le papier ordinaire ou le papier revêtu d'une résine (par ex. le papier revêtu d'un polyéthylène ou d'un polypropylène). Il n'y a pas de limitation réelle sur le type de papier et ceci inclut le papier journal, le papier de magazine, le papier de bureau, le papier peint mais également le papier à grammage élevé, habituellement dénommé carton, tel qu'un carton aggloméré ligné blanc, un carton ondulé et un carton d'emballage. D'autres exemples de substrats cellu-

losiques comprennent le bambou, le coton, le lin, le chanvre, le jute, le lyocell, le modal, la rayonne, le raphia, le ramie et le sisal.

[0262] Des exemples de substrats celluloseux comprennent la laine, la fourrure, la soie et le cuir.

[0263] Des exemples de substrats polymériques comprennent le polyéthylène, le polypropylène, le polycarbonate, le poly(chlorure de vinyle), le poly(téréphtalate d'éthylène), le poly(naphtalate d'éthylène), le polylactide, le polyamide, le polyimide, le polyacrylonitrile, le polyuréthane, l'acrylonitrile-butadiène-styrène.

[0264] Il n'y a pas de restriction sur la forme du substrat. Il peut être une feuille, un film, un mat fibreux non tissé ou tissé ou un objet tridimensionnel.

[0265] En particulier, le substrat peut être choisi parmi un emballage de produits alimentaires et de boissons, un emballage pharmaceutique, un textile, un ongle, une dent, un dispositif médical, un équipement de transformation de produits alimentaires et de boissons, une conduite d'eau.

[0266] Utilisations

[0267] Le composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou la composition de photoinitiateur telle que définie ci-dessus peut être utilisé en tant qu'un système de photoinitiation dans une composition durcissable par un rayonnement, en particulier dans une composition durcissable aux UV ou par une LED.

[0268] Tel qu'utilisé ici, « composition durcissable aux UV » signifie une composition durcie par exposition à de la lumière UV émise par une source de lumière au mercure, en particulier une lampe à vapeur de mercure, et « composition durcissable avec une LED » signifie un durcissement par exposition à de la lumière UV émise par une source de lumière LED, en particulier une source de lumière LED présentant une bande d'émission dans la plage de 365 à 420 nm.

[0269] Le composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou la composition de photoinitiateur telle que définie ci-dessus peut être utilisé dans une réaction de photopolymérisation. La réaction de photopolymérisation peut être utilisée pour photopolymériser (par ex. durcir) un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés tels que définis ci-dessus.

[0270] Le composé de formule (I) tel que défini ci-dessus ou la composition de photoinitiateur telle que définie ci-dessus peut être utilisé pour obtenir un produit durci ayant une quantité réduite de composés extractibles. En particulier, le produit durci peut être une encre, un vernis de surimpression, un revêtement, un adhésif, un agent d'étanchéité, un article moulé, un matériau dentaire ou un article imprimé en 3D, en particulier une encre.

[0271] La réduction de la quantité de composés extractibles peut être évaluée en comparaison avec un produit durci obtenu avec une thioxanthone conventionnelle

(c'est-à-dire une thioxanthone non polymérisable, telle que l'isopropylthioxanthone, ou une thioxanthone polymérique).

- [0272] Les composés extractibles peuvent être un n'importe quel composant qui migre à partir du produit durci. En particulier, les composés extractibles peuvent être un photoinitiateur ou un résidu correspondant.
- [0273] La migration dans des encres pour jet d'encre peut avoir lieu de différentes façons :
 Migration par Pénétration - à travers le substrat jusqu'à l'envers de l'imprimé ;
 Migration par Maculage - à partir du côté imprimé d'un substrat jusqu'à l'envers du substrat alors qu'il est empilé ou stocké sur un rouleau ;
 Migration en phase vapeur - évaporation de composés volatils lorsqu'il est chauffé ;
 Extraction par condensation - condensation de composés critiques lorsqu'il est cuit ou stérilisé.
- [0274] La quantité de composés extractibles peut être déterminée de manière quantitative à l'aide d'un procédé analytique approprié tel qu'une chromatographie liquide spectroscopie de masse (LC-MS). Par exemple, la composition polymérisable peut être appliquée en un film d'une épaisseur de 12 µm sur un substrat de verre, et réticulée à l'aide d'une lampe UV au Hg. Les films durcis résultants sont retirés de la plaque de verre, pesés et immergés dans un solvant tel que l'acétonitrile ou le dichlorométhane. La fraction liquide est finalement évaporée et le résidu, correspondant aux parties extractibles, est pesé, permettant de déterminer la quantité de produit qui est non durci (non piégé à l'intérieur du réseau photodurci).
- [0275] Des méthodes analytiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la chromatographie liquide spectroscopie de masse (LC-MS) ou la chromatographie en phase gazeuse spectroscopie de masse (GC-MS) peuvent être utilisées pour identifier la nature des composés extractibles et affiner leur teneur correspondante.
- [0276] En particulier, le produit durci peut avoir comprendre de 5 %, moins de 2 %, moins de 1 %, moins de 0,5 %, moins de 0,25 % ou moins de 0,1 %, en poids de composés extractibles sur la base du poids du produit durci.
- [0277] La composition polymérisable de l'invention peut être utilisée pour obtenir une encre, un vernis de surimpression, un revêtement, un adhésif, un agent d'étanchéité, un article moulé, un matériau dentaire ou un article imprimé en 3D, en particulier une encre.
- [0278] Dans cette description, des modes de réalisation ont été décrits d'une manière qui permet l'écriture d'une description claire et concise, mais il est prévu et il sera apprécié que des modes de réalisation peuvent être combinés ou séparés de diverses manières sans s'éloigner de l'invention. Par exemple, il sera apprécié que toutes les caractéristiques préférées décrites ici sont applicables à tous les aspects de l'invention décrite ici.

[0279] Bien que l'invention soit illustrée et décrite ici par référence à des modes de réalisation spécifiques, l'invention n'est pas destinée à être limitée aux détails présentés. Diverses modifications peuvent plutôt être apportées aux détails dans la portée et la plage d'équivalents des revendications et sans s'éloigner de l'invention.

Exemples

[0280] Matériau

[0281] Les matériaux suivants ont été utilisés dans les exemples :

[0282] [Tableaux1]

Abréviation	Nom chimique	Fournisseur
CMTX	2-carboxyméthoxythioxanthone	Lambson Limited
SR043	Triacrylate de pentaérythritol propoxylé (5PO) (indice d'OH = 120 mg de KOH/g)	Arkema
ITX	Isopropylthioxanthone (photoinitiateur de type II)	Lambson Limited
SpeedCure® 7010	Thioxanthone polymérique (photoinitiateur de type II)	Lambson Limited
Omnipol® TX	Thioxanthone polymérique (diester de 2-carboxyméthoxythioxanthone et de polytétraméthylèneglycol - photoinitiateur de type II)	Résines IGM
CN3715	Oligomère d'acrylate modifié par une amine	Arkema
SpeedCure® BPO	Oxyde de phényl-bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phosphine (photoinitiateur de type I)	Lambson Limited

[0283] Procédés

[0284] Les procédés suivants ont été utilisés dans l'application :

[0285] Aspect

[0286] Le produit a été observé visuellement à la lumière du jour, à travers une bouteille en verre transparente de 60 ml pour déterminer si le produit est :

- limpide : pas de trouble, comparable à de l'eau,
- voilé : ne permet pas une vision claire à travers la bouteille,
- trouble : flacon opaque, rien ne peut être vu à travers le flacon.

[0287] Viscosité

[0288] La viscosité a été déterminée à l'aide du procédé Noury (viscosimètre à chute de bille) qui mesure le temps écoulé requis pour qu'une bille d'acier tombe sous la gravité

à travers un tube rempli avec l'échantillon. Les conditions de mesure peuvent être trouvées dans la norme AFNOR XP.T51-213 (novembre 1995). Les mesures ont été faites dans un tube d'essai de 16 mm x 160 mm avec une bille d'acier de 2 mm de diamètre et la trajectoire de la bille était de 104 mm. Dans ces conditions, la viscosité dynamique est proportionnelle au temps de trajet de la bille, un temps de trajet de 1 seconde correspondant à une viscosité de 0,1 Pa.s.

[0289] Indice d'acide

[0290] L'indice d'acide du produit (exprimé en milligrammes d'équivalent de KOH par gramme de produit) a été déterminé avec un dosage acide-base. Un poids exact p de produit (approximativement 10 grammes) a été dissous dans 50 ml d'un mélange toluène/éthanol (2/1 vol/vol). Après dissolution complète, le dosage a été réalisé avec une solution d'hydroxyde de potassium méthanolique avec un niveau normal N (éq./l) d'approximativement 0,1 N. Le point équivalent a été détecté par une électrode combinée régulant une burette automatique (appareil de titrage automatique « 716 DMS Titrino »® Metrohm) délivrant le volume équivalent V_E . Après avoir réalisé un essai à blanc (50 ml du mélange toluène/éthanol seul) qui permet de déterminer le volume équivalent V_B , l'indice d'acide (IA) a été calculé par la formule suivante :

[0291] [Math.1]

$$I_A = (V_E - V_B).N.56,1 / p$$

[0292] avec V_E et V_B en ml, N en éq./l et p en grammes.

[0293] Réactivité sous lampe au mercure (UV-Hg)

[0294] Les formulations ont été appliquées en tant que film de 12 μ m sur une carte de contraste (dossier Form 1B Penoparc de Leneta) et durcies avec une lampe au mercure Fusion à 120 W/cm². La vitesse de passage minimale nécessaire (en m/min) pour obtenir un film sec au toucher a été mesurée.

[0295] Réactivité sous LED (UV-LED)

[0296] Les formulations ont été appliquées en tant que film de 12 μ m sur une carte de contraste (dossier Form 1B Penoparc de Leneta) et durcies avec une lampe LED de longueur d'onde $\lambda = 395$ nm à 12 W/cm². La vitesse de passage minimale nécessaire (en m/min) pour obtenir un film sec au toucher a été mesurée.

[0297] Dureté Persoz

[0298] Les formulations ont été appliquées en tant que film de 100 μ m sur une plaque de verre et durcies avec une lampe au mercure Fusion (120 W/cm²) à une vitesse de 10 m/min (deux passages). Après que le revêtement a durci pendant 24 h à 23 °C, la dureté a été déterminée comme le nombre d'oscillations avant l'amortissement (changement de 12 ° à 4 ° d'amplitude) d'un pendule en contact avec la plaque de verre revêtue.

[0299] Flexibilité

[0300] Les formulations ont été appliquées en tant que film de 100 µm sur une plaque d'acier lisse d'épaisseur 25/10 mm (D-46® Q-Panel) et durcies avec une lampe au mercure Fusion (120 W/cm²) à une vitesse de 10 m/min (deux passages). Après 24 h à 23 °C, la plaque revêtue a été pliée sur des mandrins cylindriques. Après que le revêtement a séché 24 h à 23 °C, la flexibilité a été déterminée comme la valeur (en mm) du plus petit rayon de courbure qui peut être appliqué au revêtement avant qu'il ne casse ou ne se décolle du support.

[0301] Résistance à l'acétone

[0302] Les formulations ont été appliquées en tant que film de 12 µm sur une plaque de verre et durcies avec une lampe au mercure Fusion (120 W/cm²) à une vitesse de 10 m/min (deux passages). Après que le revêtement a séché 24 h à 23 °C, le revêtement a été frotté avec un chiffon imbibé d'acétone. La résistance à l'acétone a été déterminée comme le temps (en secondes) après lequel le film s'est décollé du support et/ou s'est désintégré.

[0303] Exemple 1 : Préparation d'une thioxanthone polymérisable selon l'invention

[0304] Une cuve de 500 ml a été équipée d'une ancre, d'un appareil de Dean-Stark, d'un barboteur à air et d'un thermomètre. Le réacteur a été chargé avec du CMTX (74,02 g, 0,268 mole), du SR043 (222,14 g, 0,475 mole), du n-heptane (80 g), de l'acide méthanesulfonique (20 g), du monométhyléther d'hydroquinone (0,5 g) et de l'hydroxytoluène butylé (1 g). Ce mélange a été mis à reflux pendant 6 heures (120 à 125°C) jusqu'à ce que l'indice d'acide (acidité faible correspondant au groupement carboxylique du CMTX qui n'a pas réagi) atteigne 1,5 mg de KOH/g. À la fin de la réaction d'estérification, 6 ml d'eau ont été éliminés, ce qui correspondait à une conversion complète des groupements carboxyliques. 395 g d'un liquide brunâtre limpide ont été récupérés. La densité a été ajustée à 0,90 g/L par l'ajout de 400 ml de toluène et de 100 ml de n-heptane. La phase organique a été lavée 3 fois avec 45 g de saumure (5 % p/p avec une solution aqueuse de NaCl à 10 % en poids) à 50 °C (temps d'agitation 5 min, temps de décantation 1 heure). Les phases organiques ont été combinées (890 g) et les solvants ont été éliminés par distillation sous vide (4 heures à 95 °C sous 100 mbars). 275 g de produit final ont été obtenus (296 g théorique, rendement : 93 %).

[0305] Le produit résultant présentait les caractéristiques suivantes :

Aspect : Limpide

Viscosité à 25 °C : 5,5 Pa.s

Indice d'acide : 1,9 mg de KOH/g

[0306] Exemple 2 : compositions durcissables

[0307] Les compositions F1 à F4 ont été obtenues par mélange des ingrédients indiqués dans le tableau ci-dessous (quantités indiquées en % en poids sur la base du poids de la

composition) à 80 °C. La réactivité aux UV-Hg, la réactivité aux UV-LED, la dureté Persoz, la flexibilité et la résistance à l'acétone des films durcis obtenus avec les compositions F1 à F4 sont également indiquées dans le tableau ci-dessous.

[0308] [Tableaux2]

	F1 (invention)	F2 (comparatif)	F3 (comparatif)	F4 (comparatif)
Thioxanthone polymérisable de l'Exemple 1	8			
SR043		6	6	6
ITX (type II)		2		
SpeedCure® 7010 (polymérique)			2	
Omnipol® TX (polymérique)				2
CN3715	10	10	10	10
SpeedCure® BPO (type I, phosphine)	3	3	3	3
SR341	69	69	69	69
CN2303EU	10	10	10	10
Réactivité aux UV-Hg (m/min)	35	50	45	35
Réactivité aux UV-LED (m/min)	25	35	20	20
Dureté Persoz	115	100	104	102
Flexibilité (mm)	19	25	16	16
Résistance à l'acétone (s)	> 300	> 300	300	> 300

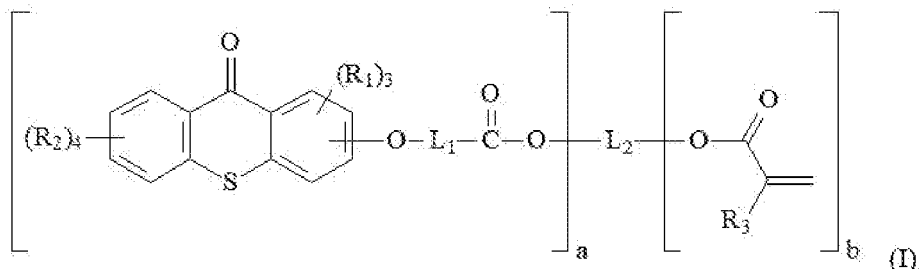
[0309] Par comparaison aux compositions comparatives F2, F3 et F4, la composition F1 selon l'invention présente une résistance chimique élevée et une dureté supérieure tout en maintenant une flexibilité suffisante et une réactivité élevée, notamment sous une lampe LED.

Revendications

[Revendication 1]

Photoinitiateur polymérisable correspondant à la formule (I)

[Chem.19]



dans laquelle

chaque L_1 est indépendamment un alkylène ;

L_2 est un lieur $(a+b)$ -valent comprenant au moins 3 atomes de carbone ;

chaque R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi H, halogène, alkyle, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, alcoxy, aryloxy, thioalkyle, thioaryle, alcényle, alcynyle, aryle, aralkyle, alkaryle, hétéroaryle, $-C(=O)R_a$, $-NR_b$, R_c , alkylamino, alkylthiol, halogénoalkyle, $-NO_2$, $-CN$, $-C(=O)OR_d$, $-C(=O)NR_bR_c$;

chaque R_3 est indépendamment H ou méthyle ;

R_a est choisi parmi un alkyle éventuellement substitué, un cycloalkyle éventuellement substitué, un hétérocycloalkyle éventuellement substitué et un aryle éventuellement substitué ;

R_b , R_c et R_d sont indépendamment choisis parmi H, alkyle et aryle ;

a est au moins 1 ;

b est au moins 1 ;

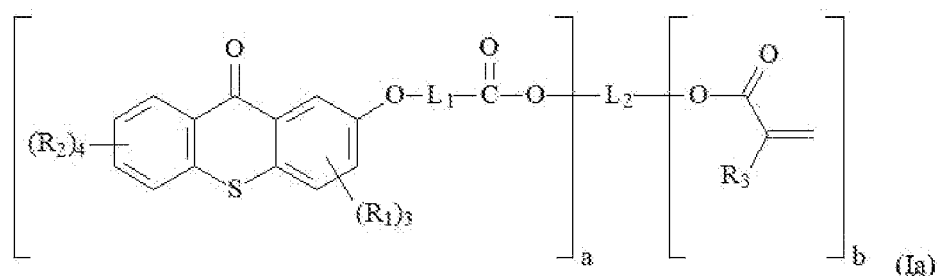
à condition que le photoinitiateur polymérisable de formule (I) soit exempt de groupes acétal et hydroxy ; et

lorsque a est 1 et b est 1, l'atome -O- du groupe (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ est séparé de l'atome -O- du groupe ester $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3 atomes consécutifs.

[Revendication 2]

Photoinitiateur polymérisable selon la revendication 1, caractérisé en ce que le photoinitiateur polymérisable correspond à la formule (Ia)

[Chem.20]



dans laquelle L_1 , L_2 , R_1 , R_2 , R_3 , a et b sont tels que définis dans la revendication 1.

[Revendication 3]

Photoinitiateur polymérisable selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que chaque L_1 est indépendamment un alkylène linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6, de 1 à 4 ou de 1 à 2 atomes de carbone, en particulier chaque L_1 est $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, plus particulièrement chaque L_1 est $-\text{CH}_2-$.

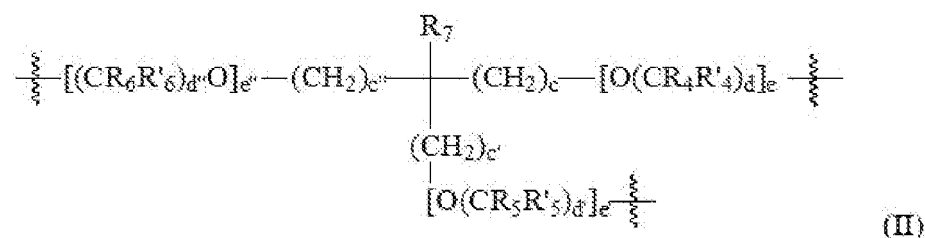
[Revendication 4]

Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que L_2 est un lieu $(a+b)$ -valent choisi parmi un lieu hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, un lieu isocyanurate, un lieu polyéther, un lieu polyester, un lieu polycarbonate, un lieu polycaprolactone, un lieu polyuréthane, un lieu polyorganosiloxane, un lieu polybutadiène, et des combinaisons correspondantes ; en particulier, L_2 est choisi parmi un lieu hydrocarboné aromatique, aliphatique ou cycloaliphatique, un lieu polyéther, un lieu polyester et des combinaisons correspondantes.

[Revendication 5]

Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que L_2 est un lieu trivalent correspondant à la formule (II) ou (III), un lieu tétravalent correspondant à la formule (IV) ou (V) ou un lieu hexavalent correspondant à la formule (VI) :

[Chem.21]



dans laquelle R_4 , R'_4 , R_5 , R'_5 , R_6 et R'_6 sont indépendamment H ou méthyle ;

R_7 est choisi parmi H, alkyle et alcoxy, en particulier R_7 est alkyle ;

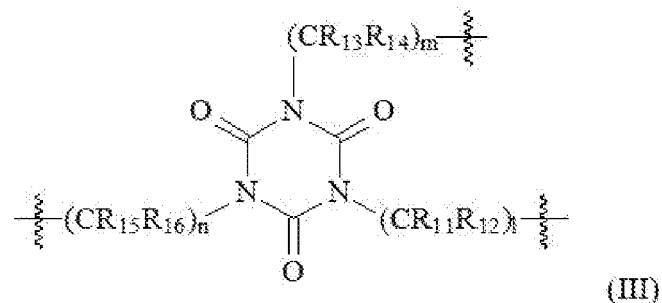
c , c' et c'' sont indépendamment 0 à 2, à condition qu'au moins 2 parmi

c, c' et c'' ne soient pas 0, en particulier c, c' et c'' sont tous 1 ou c est 0 et c' et c'' sont 1 ;

d, d' et d'' sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

e, e' et e'' sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6 ;

[Chem.22]

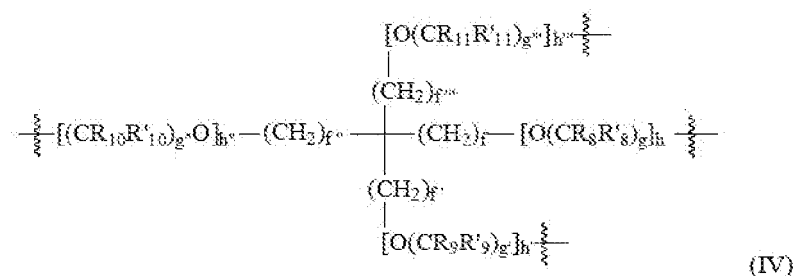


dans laquelle

R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅ et R₁₆ sont indépendamment H ou méthyle, en particulier H ;

l, m et n sont indépendamment 1 à 6, en particulier 2 ;

[Chem.23]



dans laquelle

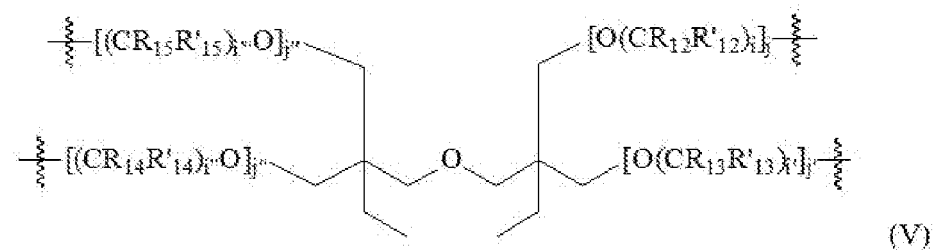
R₈, R'₈, R₉, R'₉, R₁₀, R'₁₀, R₁₁ et R'₁₁ sont indépendamment H ou méthyle ;

f, f', f'' et f''' sont indépendamment 0 à 2, à condition qu'au moins 3 parmi f, f', f'' et f''' ne soient pas 0, en particulier f, f', f'' et f''' sont tous 1 ;

g, g', g'' et g''' sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

h, h', h'' et h''' sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6 ;

[Chem.24]



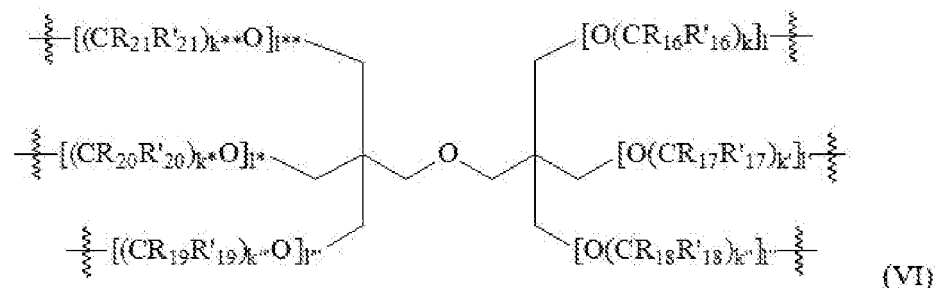
dans laquelle

R_{12} , R'_{12} , R_{13} , R'_{13} , R_{14} , R'_{14} , R_{15} et R'_{15} sont indépendamment H ou méthyle ;

i, i', i'' et i''' sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

j, j', j'' et j''' sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6 ;

[Chem.25]



dans laquelle

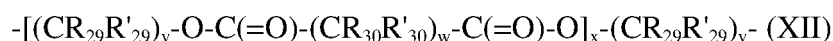
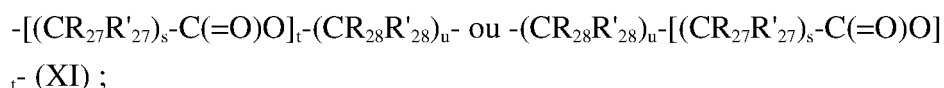
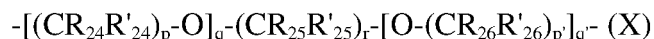
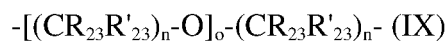
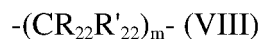
R_{16} , R'_{16} , R_{17} , R'_{17} , R_{18} , R'_{18} , R_{19} , R'_{19} , R_{20} , R'_{20} , R_{21} et R'_{21} sont indépendamment H ou méthyle ;

k, k', k'', k''', k* et k** sont indépendamment 2 à 4, en particulier 2 ;

l, l', l'', l''', l* et l** sont indépendamment 0 à 10, en particulier 1 à 6.

[Revendication 6]

Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que L_2 est un lieu divalent choisi parmi l'une des formules (VIII) à (XII) :



dans lesquelles

R_{22} , R'_{22} , R_{25} , R'_{25} , R_{29} , R'_{29} , R_{30} et R'_{30} sont indépendamment H ou alkyle ;

R_{23} , R'_{23} , R_{24} , R'_{24} , R_{26} , R'_{26} , R_{27} , R'_{27} , R_{28} et R'_{28} sont indépendamment H ou méthyle ;

m est 3 à 20 ;

n, p et p' sont indépendamment 2 à 4 ;

o est 1 à 20 ;

q et q' sont indépendamment 0 à 20, à condition qu'au moins l'un parmi q et q' ne soit pas 0 ;

r est 2 à 20 ;

s est 3 à 12 ;

t est 1 à 20 ;

u est 2 à 8 ;

v est 2 à 20 ;

w est 2 à 30 ;

x est 1 à 20 ;

plus particulièrement, L_2 est un lieu divalent choisi parmi un alkylène tel que 1,3-propanediyle, 1,3-butanediyle ou 1,4-butanediyle, 1,5-pentanediyle, 1,6-hexanediyle, 1,8-octanediyle, 1,9-nonanediyle, 1,10-décanediyle, 1,12-décanediyle, 2-méthyl-1,3-propanediyle, 2,2-diéthyl-1,3-propanediyle, 3-méthyl-1,5-pentanediyle, 3,3-diméthyl-1,5-pentanediyle, 2,2-diméthyl-1,3-propanediyle, 2,4-diéthyl-1,5-pentanediyle ; un dérivé alcoxylé (en particulier éthoxylé et/ou propoxylé) des alkylènes mentionnés précédemment ; un dérivé estérifié (en particulier par polymérisation par ouverture de cycle d'une lactone telle que l' ϵ -caprolactone) des alkylènes mentionnés précédemment ; un radical d'un dioxyalkylène, trioxyalkylène, tétraoxyalkylène ou polyoxyalkylène sans les groupes OH tel que le diéthylèneglycol, triéthylèneglycol ou tétraéthylèneglycol, dipropylèneglycol, tripropylèneglycol ou tétrapropylèneglycol, dibutylèneglycol, tributylèneglycol ou tétrabutylèneglycol, polyéthylèneglycol, polypropylèneglycol, polybutylèneglycol, poly(éthylèneglycol-co-propylèneglycol).

[Revendication 7] Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que chaque R_1 et R_2 est indépendamment H, halogène, alkyle ou alcoxy ; en particulier H ou alkyle ; plus particulièrement H ou méthyle ; encore plus particulièrement H.

[Revendication 8] Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que chaque R_3 est H.

[Revendication 9] Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que
a est 1 à 15 ; en particulier 1 à 6, plus particulièrement 1 ou 2, encore plus particulièrement 1 ; et
b est 1 à 15 ; en particulier 1 à 10, plus particulièrement 2 à 8, encore plus particulièrement 3 à 6.

[Revendication 10] Photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que lorsque a est plus de 1, l'atome -O- d'au moins l'un parmi les groupes (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ est séparé de l'atome -O- d'un groupe ester $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3

atomes consécutifs ;

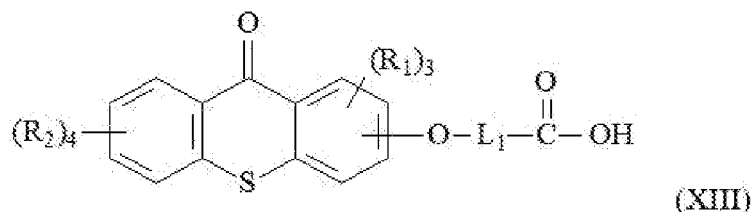
en particulier, lorsque a est plus de 1, tous les atomes -O- des groupes (méth)acrylate $-O-C(=O)-C(R_3)=CH_2$ sont séparés de l'atome -O- d'un groupe d'ester $-L_1-C(=O)-O-$ par au moins 3 atomes consécutifs.

[Revendication 11] Procédé pour la préparation d'un photoinitiateur polymérisable de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 10, le procédé comprenant :

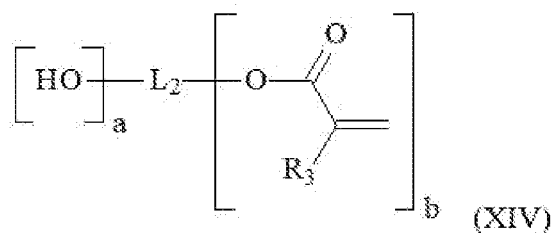
- la mise en réaction d'une thioxanthone de formule (XIII) avec un (méth)acrylate de formule (XIV) ; ou

- la mise en réaction d'une thioxanthone de formule (XIII) avec un polyol de formule (XV) et un acide (méth)acrylique :

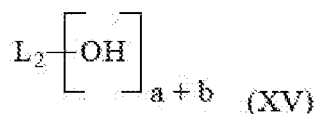
[Chem.26]



[Chem.27]



[Chem.28]



dans lesquelles L_1 , L_2 , R_1 , R_2 , R_3 , a et b sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 10.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le rapport molaire OH/COOH entre le(s) groupe(s) OH du (méth)acrylate de formule (XIV) et le groupe COOH de la thioxanthone de formule (XIII) est de 1 à 10, de 1,1 à 8, de 1,2 à 5, de 1,3 à 4, ou de 1,5 à 2.

[Revendication 13] Procédé pour la photopolymérisation d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés comprenant la mise en contact d'un ou plusieurs composés éthyléniquement insaturés avec un ou plusieurs composés de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou obtenus

selon le procédé selon la revendication 11 ou 12, et l'irradiation du mélange, en particulier avec de la lumière visible et/ou UV, plus particulièrement avec une source de lumière LED.

- [Revendication 14] Composition polymérisable comprenant :
- a) un photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou préparé selon le procédé selon la revendication 11 ou 12 ; et
 - b) un composé éthyléniquement insaturé différent de a).
- [Revendication 15] Composition polymérisable selon la revendication 14, caractérisée en ce que le composé éthyléniquement insaturé est choisi parmi un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate, un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate, un acrylate modifié par une amine et des mélanges correspondants ; en particulier le composé éthyléniquement insaturé comprend un acrylate modifié par une amine et/ou un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate et éventuellement un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate.
- [Revendication 16] Composition polymérisable selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce que la composition polymérisable comprend :
- 0,5 à 25 %, en particulier 1 à 20 %, plus particulièrement 1,5 à 15 %, encore plus particulièrement 2 à 10 %, de composant a) ;
 - 75 à 99,5 %, en particulier 80 à 99 %, plus particulièrement 85 à 98,5 %, encore plus particulièrement 90 à 98 %, de composant b) ;
- les % étant des % en poids basés sur le poids total des composants a) et b).
- [Revendication 17] Composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que la composition polymérisable est une composition d'encre, une composition de vernis de surimpression, une composition de revêtement, une composition d'adhésif, une composition d'agent d'étanchéité, une composition de moulage, une composition dentaire, une composition cosmétique ou une composition d'impression 3D.
- [Revendication 18] Procédé pour la préparation d'un produit durci, comprenant le durcissement de la composition polymérisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, en particulier par exposition de la composition polymérisable à un rayonnement tel qu'un rayonnement UV, UV proche et/ou visible, plus particulièrement par exposition de la composition polymérisable à une source de lumière LED.
- [Revendication 19] Procédé d'impression à jet d'encre comprenant la projection de la com-

position polymérisable selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 sur un substrat.

[Revendication 20] Substrat sur lequel la composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17 a été appliquée, en particulier le substrat est un emballage de produits alimentaires et de boissons, un emballage pharmaceutique, un textile, un ongle, une dent, un dispositif médical, un équipement de transformation de produits alimentaires et de boissons, une conduite d'eau.

[Revendication 21] Utilisation du photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou préparé selon le procédé de la revendication 11 ou 12, en tant qu'un système de photoinitiation dans une composition durcissable par un rayonnement, en particulier dans une composition durcissable aux UV ou par une LED.

[Revendication 22] Utilisation du photoinitiateur polymérisable selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou préparé selon le procédé de la revendication 11 ou 12, pour obtenir un produit durci ayant une quantité réduite de composés extractibles.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 890403
FR 2100547

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 1 640 396 A1 (SEKISUI CHEMICAL CO LTD [JP]) 29 mars 2006 (2006-03-29) * alinéas [0038] - [0058], [0121]; exemple 12; composé 25 *	1-22	C07D335/16 C08F2/50 C09D11/38 C09D133/08 C08L33/08
X	WO 2010/029016 A1 (AGFA GRAPHICS NV [BE]) 18 mars 2010 (2010-03-18) * alinéas [0009], [0012]; revendications 1, 7, 11-15; exemples; tableau 1; composés TX-2, TX-3, TX-5-TX-8, TX-15 *	1-22	
X	WO 2010/029017 A1 (AGFA GRAPHICS NV [BE]) 18 mars 2010 (2010-03-18) * alinéas [0009], [0013]; revendications 1, 5-8, 12-15; exemples; tableau 1; composés TX-5, TX-7, TX-1/TX-6, TX-2/TX-11, TX-8/TX-12 *	1-22	
X	WO 2012/052288 A1 (AGFA GEVAERT [BE]) 26 avril 2012 (2012-04-26) * alinéas [0005] - [0012]; revendications 1-10, 14, 15; exemples; tableau 1; composés FTX-4, FTX-8, COMPINI-1 *	1-22	
X	JP 2009 184989 A (TOYO INK MFG CO) 20 août 2009 (2009-08-20) * pages 24-34, alinéas 8, 20, 107; revendications 1-5; exemples; tableau 1; composés 13, 17-19 *	1-22	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D G03F C08F C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 septembre 2021		Ladenburger, Claude	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2100547 FA 890403

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-09-2021**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1640396	A1	29-03-2006	EP 1640396 A1	29-03-2006
			KR 20060017628 A	24-02-2006
			KR 20090089912 A	24-08-2009
			KR 20090091814 A	28-08-2009
			TW 1344975 B	11-07-2011
			TW 201100489 A	01-01-2011
			TW 201414786 A	16-04-2014
			US 2009093562 A1	09-04-2009
			US 2009134358 A1	28-05-2009
			WO 2004108790 A1	16-12-2004

WO 2010029016	A1	18-03-2010	AT 537195 T	15-12-2011
			BR PI0918528 A2	01-12-2015
			CN 102149731 A	10-08-2011
			EP 2161290 A1	10-03-2010
			ES 2374022 T3	13-02-2012
			JP 5730767 B2	10-06-2015
			JP 2012502130 A	26-01-2012
			PL 2161290 T3	31-05-2012
			US 2011159203 A1	30-06-2011
			WO 2010029016 A1	18-03-2010

WO 2010029017	A1	18-03-2010	BR PI0918529 A2	04-08-2015
			CN 102149704 A	10-08-2011
			EP 2161264 A1	10-03-2010
			JP 5722777 B2	27-05-2015
			JP 2012502131 A	26-01-2012
			US 2011195198 A1	11-08-2011
			WO 2010029017 A1	18-03-2010

WO 2012052288	A1	26-04-2012	AU 2011319593 A1	07-03-2013
			BR 112013009802 A2	05-07-2016
			CA 2809919 A1	26-04-2012
			CN 103153979 A	12-06-2013
			EP 2447259 A1	02-05-2012
			ES 2565984 T3	08-04-2016
			PL 2447259 T3	30-09-2016
			US 2013210954 A1	15-08-2013
			WO 2012052288 A1	26-04-2012

JP 2009184989	A	20-08-2009	JP 5223365 B2	26-06-2013
			JP 2009184989 A	20-08-2009
