OPIC
Office de la propriété intellectuelle du Canada

CIPO
Canadian Intellectual Property Office

(12) (19) (CA) **Demande-Application**

(21) (A1) **2,339,899**

(86) 1999/08/02
(87) 2000/02/24

(72) PRIOU, CHRISTIAN, US
(71) RHODIA CHIMIE, FR

(51) Int.Cl.[7] C08F 2/50, G03F 7/029
(30) 1998/08/11 (98/10297) FR
(30) 1999/06/11 (99/07421) FR

(54) **PROCEDE DE POLYMERISATION ET/OU DE RETICULATION SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS ET/OU RAYONS GAMMA**

(54) **POLYMERISATION AND/OR CROSSLINKING METHOD UNDER ELECTRON BEAM AND/OR GAMMA RADIATION**

(57) Procédé de réticulation et/ou polymérisation sous faisceau d'electrons et/ou rayons gamma, de compositions à base de monomères, oligomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels caractérisé en ce que la réticulation et/ou polymérisation s'effectue en présence d'un amorceur activable sous faisceau d'electrons et/ou rayons gamma comprenant un dérivé du bore de formule (I) $M^+B(Ar)_4$- dans laquelle: M^+, entité portant une charge positive, est un métal alcalin choisi parmi ceux des colonnes IA et IIA de la classification périodique, Ar est un dérivé aromatique, éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi un radical fluor, un radical chlore, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, elle-même pouvant être substituée par au moins un atome de fluor.

PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets 7 : C08F 2/50, G03F 7/029

A1

(11) Numéro de publication internationale: **WO 00/09572**

(43) Date de publication internationale: 24 février 2000 (24.02.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01911

(22) Date de dépôt international: 2 août 1999 (02.08.99)

(30) Données relatives à la priorité:

98/10297	11 août 1998 (11.08.98)	FR
99/07421	11 juin 1999 (11.06.99)	FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie Cedex (FR).

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant *(US seulement)*: PRIOU, Christian [FR/US]; 5 Wood Hollow Road, West Windsor, NJ 08550 (US).

(74) Mandataire: DELENNE, Marc; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, 25, quai Paul–Doumer, F–92408 Courbevoie Cedex (FR).

(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: POLYMERISATION AND/OR CROSSLINKING METHOD UNDER ELECTRON BEAM AND/OR GAMMA RADIATION

(54) Titre: PROCEDE DE POLYMERISATION ET/OU DE RETICULATION SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS ET/OU RAYONS GAMMA

(57) Abstract

The invention concerns a polymerisation and/or crosslinking method under electron beam and/or gamma radiation for compositions based on monomers, oligomers and/or polymers with organic functional groups. The invention is characterised in that the crosslinking and/or polymerisation is carried out in the presence of an initiator capable of being activated under electron beam and/or gamma radiation comprising a boron derivative of formula (I) $M^+B(Ar)_4^-$ wherein: M^+, a unit bearing a positive charge, is an alkaline metal selected among those of columns IA and IIA of the periodic table; Ar is an aromatic derivative, optionally substituted by at least a substituent selected among a fluorine radical, a chlorine radical, a linear or branched alkyl chain, which itself can be substituted by at least a fluorine atom.

(57) Abrégé

Procédé de réticulation et/ou polymérisation sous faisceau d'electrons et/ou rayons gamma, de compositions à base de monomères, oligomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels caractérisé en ce que la réticulation et/ou polymérisation s'effectue en présence d'un amorceur activable sous faisceau d'electrons et/ou rayons gamma comprenant un dérivé du bore de formule (I) $M^+B(Ar)_4^-$ dans laquelle: M^+, entité portant une charge positive, est un métal alcalin choisi parmi ceux des colonnes IA et IIA de la classification périodique, Ar est un dérivé aromatique, éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi un radical fluor, un radical chlore, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, elle–même pouvant être substituée par au moins un atome de fluor.

Procédé de polymérisation et/ou de réticulation sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma.

Le domaine de l'invention est celui de l'amorçage des réactions de polymérisation(s) et/ou de réticulation(s) de monomères, oligomères et/ou polymères, comprenant des radicaux fonctionnels réactifs aptes à former des pontages intra et inter caténaires, de manière à obtenir un revêtement ou un matériau composite polymérisé et/ou réticulé ayant une certaine dureté et une certaine tenue mécanique.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un nouveau procédé de polymérisation et/ou réticulation en présence de nouveaux amorceurs activables sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma comprenant au moins un dérivé du bore permettant l'initiation et le déroulement de réactions de formations de polymères et/ou de résines, à partir de substrats formés de monomères, oligomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels réactifs.

Les réactions plus particulièrement concernées sont celles dans lesquelles des agents agissent comme promoteurs directs des liaisons inter et/ou intra caténaires. Dans le cas présent, ces réactions sont initiées sous activation par faisceau d'électrons ou par rayonnement gamma.

Dans la présente description, les polymères et/ou résines obtenus sont préparés à partir de monomères, oligomères et/ou polymères qui sont soit (1) de nature organique, notamment uniquement hydrocarbonée, soit (2) de nature polyorganosiloxane, et comprennent dans leur structure des groupements organo-fonctionnels, par exemple du type époxyde, oxétannes, et/ou alkényl-éther, qui réagissent après activation par faisceau d'électrons et/ou rayons gamma des amorceurs selon l'invention décrite ci-après. On peut également en plus utiliser (3) des monomères, oligomères et/ou polymères avec des groupements acryliques et/ou des groupements méthacryliques, qui peuvent être ajoutés dans le milieu de polymérisation contenant des espèces (1) et/ou (2).

La présente invention a également pour objet des compositions comprenant les matériaux de base (monomères, oligomères et/ou polymères) polymérisables et/ou réticulables, de préférence de nature polyorganosiloxanique, les amorceurs décrits ci-après, et éventuellement un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux généralement connus dans les applications auxquelles sont destinées ces compositions.

Par exemple, ces compositions peuvent être utilisées pour la réalisation de revêtements sur objets tels que des articles ou des supports solides, notamment support papier, tissu, film polymère de type polyester ou polyoléfine, support aluminium, et/ou support fer blanc.

Des amorceurs de polymérisation et/ou réticulation des monomères, oligomères et/ou polymères comprenant dans leur structure des groupements organofonctionnels réactifs sont décrits dans EP-0 562 897. Les sels amorceurs de ce brevet représentent un progrès technique notable par rapport aux amorceurs antérieurement connus de type sels d'onium ou de complexes organométalliques, et en particulier par rapport à ceux dont l'anion du sel amorceur est SbF_6^- qui est l'un des seuls qui soit correct sur le plan des performances, mais qui pose de graves problèmes d'utilisation en raison de la présence de métaux lourds.

Pour apprécier les performances d'amorceurs activables sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma, on évalue leur aptitude à polymériser un polymère ou matrice par l'intermédiaire de tests tels que celui du toucher ou encore des tests métier tels que celui de la force de pelage pour les revêtements anti-adhérents.

L'un des objectifs essentiels de la présente invention est la mise au point d'un nouveau procédé permettant la polymérisation et/ou réticulation de matrice à base de monomères, oligomères et/ou polymères en présence de nouveaux amorceurs activables par faisceau d'électrons et/ou rayons gamma.

Il est à noter que les amorceurs de ce nouveau procédé ont une réactivité nettement améliorée notamment par rapport à ceux contenant au sein de leur structure un cation iodonium et/ou anion dérivé d'antimoine. En outre, l'utilisation de ces nouveaux amorceurs ne nécessite pas obligatoirement des conditions d'atmosphère inerte et, de plus ils se révèlent beaucoup moins toxiques.

Un objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé performant vis-à-vis du plus grand nombre de monomères, oligomères et/ou polymères organofonctionnels polymérisables et/ou réticulables sous activation de faisceau d'électrons et/ou rayons gamma ; les monomères, oligomères et/ou polymères étant notamment (1) de nature organique, de préférence uniquement hydrocarbonée, ou (2) de nature polyorganosiloxane, éventuellement en mélange (3) avec d'autres monomères, oligomères et/ou polymères contenant des groupes acryliques et/ou méthacryliques.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé utilisant des amorceurs efficaces, en faible concentration et ne nécessitant que de faibles quantités d'énergie (exprimée en kilogray) pour effectuer la polymérisation et/ou réticulation. De ce fait, les procédés industriels utilisant ces types d'amorceurs se révèlent particulièrement économiques.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de haute performance dans lequel les réactions de polymérisation et/ou réticulation s'effectuent à des vitesses élevées. Ainsi, la durée d'activation sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma est très courte et est généralement d'environ moins d'une seconde et de l'ordre de quelques centièmes de seconde pour la réalisation de revêtements de très faible épaisseur. Bien entendu, le temps de polymérisation/réticulation est variable selon le nombre de sources de faisceau d'électrons et/ou rayons gamma, la durée de l'activation et la distance entre la composition et le(s) faisceaux activateurs. Ainsi, le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre avec des dispositifs industriels dans lesquels la vitesse de défilement de la composition à réticuler sur bande support est très élevée.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions de monomères, oligomères et/ou polymères organofonctionnels réticulables par l'intermédiaire des amorceurs activables par faisceau d'électrons et/ou rayons gamma. Les performances optimums sont notamment obtenues avec des compositions de monomères, oligomères et/ou polymères organofonctionnels de nature polyorganosiloxane.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions de ce type utilisables aussi bien en couche mince, dont l'épaisseur se situe par exemple dans l'intervalle allant de 0,1 à 10 µm, qu'en couche plus épaisse, dont l'épaisseur se situe par exemple dans l'intervalle allant d'une valeur supérieure à 10 micromètres à plusieurs centimèt.es.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des compositions de ce type pour la préparation de matériaux composites.

Ces divers objectifs sont atteints par l'invention qui concerne tout d'abord, dans son premier objet, un nouveau procédé de réticulation et/ou polymérisation sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma, de compositions à base de monomères, oligomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels dans lequel la réticulation et/ou polymérisation s'effectue en présence d'un amorceur activable par faisceau d'électrons et/ou rayons gamma, comprenant un dérivé du bore de formule $M^+ B(Ar)_4^-$. **(I)** où :

- M^+, entité portant une charge positive, est choisie parmi un métal alcalin des colonnes IA et IIA de la classification périodique (CAS version),
- Ar est un dérivé aromatique, éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi un radical fluor, un radical chlore, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, elle-même pouvant être substituée par au moins un groupement électroattracteur tel que C_nF_{2n+1} avec n étant compris entre 1 et 18 (par exemple:CF_3, C_3F_7,C_2F_5,C_8F_{17}) F, et OCF_3 .

Selon une variante de l'invention, M est choisie parmi le lithium, le sodium, le césium et/ou le potassium.

A titre d'exemple, le dérivé du bore de l'amorceur selon l'invention est de formule : $LiB(C_6F_5)_4$, $KB(C_6F_5)_4$, $KB(C_6H_3(CF_3)_2)_4$ et $CsB(C_6F_5)_4$.

Les amorceurs selon l'invention peuvent être mis en oeuvre, tels qu'ils sont obtenus à l'issue de leur procédé de préparation, par exemple sous forme solide ou liquide, ou en solution dans au moins un solvant approprié, dans des compositions de monomères, oligomères et/ou polymères qui sont destinées à être polymérisées et/ou réticulées. Dans le cadre de l'invention, le terme solvant englobe les produits solubilisant les amorceurs solides et les produits diluant les amorceurs liquides ou solides.

De préférence, les amorceurs sont généralement mis en oeuvre en solution dans un solvant. Les proportions pondérales entre le ou les amorceurs, d'une part, et le solvant, d'autre part, sont comprises entre 0.1 et 99 parties pour 100 parties de solvant et, de préférence de 10 à 50 parties.

La solution est ensuite utilisée pour préparer un bain avec le ou les monomères, oligomères et/ou polymères à groupements fonctionnels réticulables, telle que la concentration de l'amorceur ou des amorceurs présents soit comprise entre 0.01 et 5% en poids dans ledit bain, et de préférence entre 0.05 et 0.5%.

Les solvants utilisables pour les amorceurs sont très nombreux et variés et sont choisis selon l'amorceur utilisé et les autres constituants de la composition de l'invention. En général, les solvants peuvent être des alcools, des esters, des éthers, des cétones, et/ou des silicones.

Les silicones utilisées pour diluer et/ou solubiliser les amorceurs peuvent être similaires ou identiques aux monomères, oligomères et/ou polymères constituant la composition réticulable et/ou polymérisable.

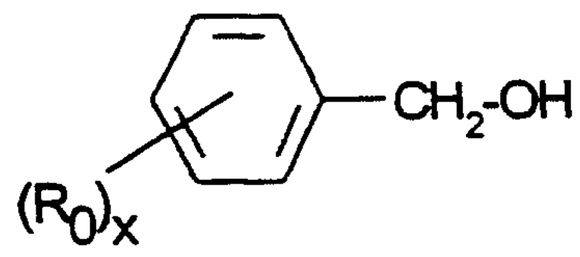
Les alcools couramment employés sont le para-tolyl-éthanol, l'isopropyl-benzyl-alcool, l'alcool benzylique, le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol et le butanol. Les éthers communément usités sont le méthoxy-2-éthanol, l'éthoxy-2-éthanol, le diéthylène-glycol. Les esters usuels sont le dibutylmaléate, diméthyl-éthylmalonate, salycilate de méthyle, dioctyladipate, tartrate de butyle, lactate d'éthyle, lactate de n-butyle, lactate d'isopropyle. D'autres solvants utilisables pour le bain de l'amorceur et

entrant dans les autres catégories de solvants citées ci-dessus sont l'acétonitrile, le benzonitrile, l'acétone, le cyclohexanone, et le tétrahydrofurane.

En outre, parmi les solvants utilisables pour mettre en solution le ou les amorceurs, certains types de solvants organiques donneurs de protons ainsi que certains types d'esters d'acides carboxyliques hydroxylés ont pour propriétés également d'améliorer significativement leurs performances de réactivité et de cinétique.

Parmi ces types de solvants, appelés diluants réactifs, on citera :

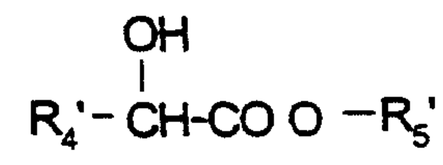
(1) l'alcool benzylique de formule générale suivante **(II)** :



dans laquelle :

- les groupements R_0 sont identiques ou différents et représentent un groupement électrodonneur ou électroaccepteur choisi parmi les alkyles linéaires ou ramifiés contenant 1 à 12 atomes de carbone, les alcoxyles linéaires ou ramifiés contenant 1 à 12 atomes de carbone, les cycloalkyles, les cycloalcoxyles, les aryles éventuellement substitués, de préférence par des halogènes ou des radicaux tels que par exemple NO_2,
- x est entier compris entre 0 et 5.

(2) les esters d'acides carboxyliques hydroxylés, liquides à température ambiante (23°C), de formule générale :



(III)

dans laquelle :

- les symboles R_4' et R_5' sont identiques ou différents et représentent :
  - un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C_1-C_{10}, éventuellement substitué par un groupe alkoxy linéaire ou ramifié en C_1-C_4,
  - un radical cycloalkyle en C_4-C_{10}, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en C_1-C_4,
  - un radical aryle en C_5-C_{12}, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en C_1-C_4, et/ou
  - un radical aralkyle ou aroxyalkyle où la partie aryle est un groupe en C_5-C_{12} éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy

linéaire(s) ou ramifié(s) en C_1-C_4, et la partie alkyle est un groupe linéaire ou ramifié en C_1-C_4,

- le symbole R_4' pouvant en outre représenter :
  - un radical alkoxy linéaire ou ramifié en C_1-C_{15}, et/ou
  - un radical cycloalkyloxy en C_4-C_{10}, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) alkyle(s) ou alkoxy linéaire(s) ou ramifié(s) en C_1-C_4.

Selon une première autre disposition intéressante de l'invention prise dans son premier objet, la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane et/ou de nature organique, notamment hydrocarbonée.

Selon une deuxième autre disposition intéressante de l'invention prise dans son premier objet, la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane et/ou de nature organique, notamment hydrocarbonée, et comprend en outre des monomères, oligomères et/ou polymères à groupements organofonctionnels d'espèce acrylate; et notamment acrylates époxydés, acrylo-glycéro-polyester, acrylates multifonctionnels, acrylo-uréthanes, acrylo-polyéthers, acrylo-polyesters, polyesters insaturés, acrylo-acryliques.

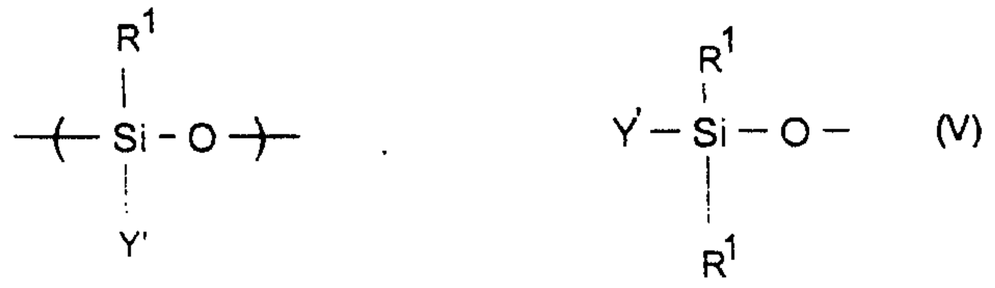
Ces espèces acryliques, éventuellement en mélange, utilisables avec des monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) de nature polyorganosiloxane et/ou de nature organique, sont choisies de préférence parmi les espèces suivantes : triacrylate de triméthylolpropane, diacrylate de tripropylèneglycol, glycidylpropyl triacrylate, pentaérythritol triacrylate, dipentaérythritolpentaacrylate, pentaérythritoltetraacrylateéthoxylé, triméthylolpropane éthoxylatetriacrylate, Bisphénol-A éthoxylate diacrylate, tripropylèneglycol diacrylate, triéthylèneglycol diacrylate, tetraéthylèneglycoldiacrylate, polyethers acrylates, polyesters acrylates (par exemple le produit Ebecryl 810 de la société UCB-Radcure), et époxy acrylates (par exemple le produit Ebecryl 600 de la société UCB-Radcure).

Selon un autre des aspects de la présente invention, celle-ci concerne dans son second objet, des compositions comprenant au moins une matrice à base de monomère(s), d'oligomère(s) et/ou de polymère(s) de nature polyorganosiloxanique à

groupements organofonctionnels polymérisables et/ou réticulables, et une quantité efficace d'au moins un amorceur du type de ceux conformes à l'invention et décrits ci-avant, éventuellement un accélérateur de polymérisation et/ou réticulation, et éventuellement encore un ou plusieurs additifs choisis parmi ceux généralement connus dans les applications auxquelles sont destinées ces compositions.

Par quantité efficace d'amorceur, on entend selon l'invention la quantité suffisante pour amorcer la polymérisation et/ou la réticulation. Cette quantité est généralement comprise entre 0,01 et 1 parties en poids, le plus souvent entre 0,05 et 0,5 parties en poids pour polymériser et/ou réticuler 100 parties en poids de la matrice.

Selon une troisième disposition intéressante de l'invention prise dans son premier objet et une première disposition intéressante de l'invention prise dans son second objet, le(s) monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) sont de nature polyorganosiloxane, constitués de motifs de formule **(IV)** et terminés par des motifs de formule **(V)** ou cycliques constitués de motifs de formule **(IV)** représentées ci-dessous :



(V)

dans lesquelles :

- les symboles R^1 sont semblables ou différents et représentent :

  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,

  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,

  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,

  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- les symboles **Y'** sont semblables ou différents et représentent :

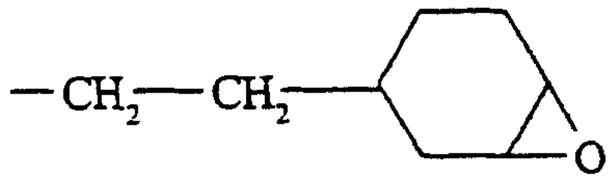
  - le groupement **R^1**,
  - un radical hydrogène,
  - et/ou un groupement organofonctionnel réticulable, de préférence un groupement époxyfonctionnel et/ou vinyloxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,
  - et l'un au moins des symboles **Y'** représentant un groupement organique fonctionnel réticulable.

Selon une variante avantageuse de l'invention, les polyorganosiloxanes utilisés comportent de 1 à 10 groupements organofonctionnels par chaîne macromoléculaire. Pour un groupement époxyfonctionnel cela correspond à des taux d'époxyde variant de 20 à 2000 meq. molaire/100 g de polyorganosiloxane.

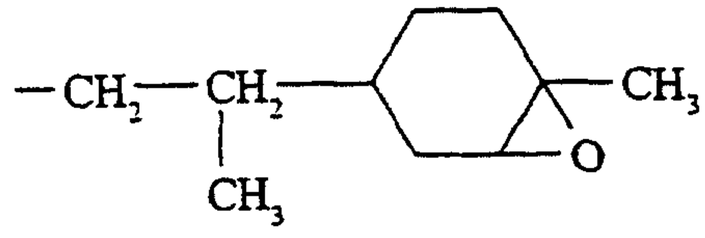
Les polyorganosiloxanes linéaires peuvent être des huiles de viscosité dynamique à 25°C, de l'ordre de 10 à 10 000 mPa.s à 25°C, généralement de l'ordre de 50 à 5 000 mPa.s à 25°C et, plus préférentiellement encore, de 100 à 600 mPa.s à 25°C, ou des gommes présentant une masse moléculaire de l'ordre de 1 000 000.

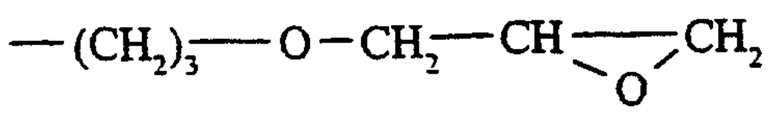
Lorsqu'il s'agit de polyorganosiloxanes cycliques, ceux-ci sont constitués de motifs **(IV)** qui peuvent être, par exemple, du type dialkylsiloxy ou alkylarylsiloxy. Ces polyorganosiloxanes cycliques présentent une viscosité de l'ordre de 1 à 5 000 mPa.s.

Comme exemples de radicaux divalents reliant un groupement organofonctionnel du type époxy, on peut citer ceux inclus dans les formules suivantes :

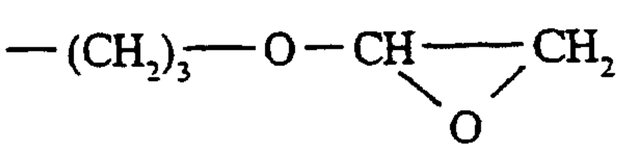


;





;



S'agissant des groupements organofonctionnels du type alkényléther, on peut mentionner ceux contenus dans les formules suivantes :

$-(CH_2)_3-O-CH=CH_2$, $-(CH_2)_3-O-R^2-O-CH=CH_2$, $-(CH_2)_3-O-CH=CH-R^3$,

dans lesquelles :

- **R^2** représente :

- un radical alkylène linéaire ou ramifié en C_1-C_{12}, éventuellement substitué,
- ou un radical arylène en C_5-C_{12}, de préférence phénylène, éventuellement substitué, de préférence par un à trois groupements alkyles en C_1-C_6,

- R^3 représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C_1-C_6.

La viscosité dynamique à 25°C, de toutes les silicones considérées dans la présente description peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD, selon la norme AFNOR NFT 76 102 de février 1972.

Selon une deuxième autre disposition intéressante de l'invention prise dans son second objet, la matrice de la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane et de nature organique, notamment hydrocarbonée.

Selon une troisième autre disposition intéressante de l'invention prise dans son second objet, la matrice de la composition polymérisable et/ou réticulable est à base de monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), de nature polyorganosiloxane et éventuellement de nature organique, notamment hydrocarbonée, et comprend en outre des monomères, oligomères et/ou polymères à groupements organofonctionnels d'espèce acrylate ; et notamment acrylates époxydés, acrylo-glycéro-polyester, acrylates multifonctionnels, acrylo-uréthanes, acrylo-polyéthers, acrylo-polyesters, polyesters insaturés, acrylo-acryliques.

Ces espèces acryliques, éventuellement en mélange, utilisables avec des monomère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) de nature polyorganosiloxane et/ou de nature organique, sont choisies de préférence parmi les espèces suivantes : triacrylate de triméthylolpropane, diacrylate de tripropylèneglycol, glycidylpropyl triacrylate, pentaérythritol triacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, pentaerythritoltetraacrylateéthoxylé , triméthylolpropane éthoxylatetriacrylate, Bisphénol-A éthoxylate diacrylate, tripropylèneglycol diacrylate, triéthylèneglycol diacrylate, tetraéthylèneglycoldiacrylate, polyethers acrylates, polyesters acrylates (par exemple le produit Ebecryl 810 de la société UCB-Radcure), et époxy acrylates (par exemple le produit Ebecryl 600 de la société UCB-Radcure).

Il est rappelé que, dans la présente description, l'expression "acrylique" englobe des composés comprenant la fonction de type CH_2=CH-COO- ou de type CH_2=C(CH_3)-COO-.

Classiquement les compositions selon l'invention peuvent comprendre, en outre, un ou plusieurs additifs choisis en fonction de l'application finale visée.

Quand la composition polymérisable et/ou réticulable est à base d'au moins une espèce organique, en mélange éventuellement avec des monomères, oligomères et/ou polymères de nature acrylique, les additifs peuvent être notamment des composés éventuellement sous forme de polymères, à hydrogènes mobiles comme des alcools, des glycols et des polyols, utiles pour améliorer la flexibilité du matériau durci après polymérisation et/ou réticulation ; on peut citer par exemple les polycaprolactones-polyols, en particulier le polymère obtenu au départ de 2-éthyl-2-(hydroxyméthyl)-1,3-propane-diol et de 2-oxépanone tel que le produit TONE POLYOL-301 commercialisé par la Société UNION CARBIDE, ou les autres polymères commerciaux TONE POLYOL 201 et TONE POLYOL 12703 de la société UNION CARBIDE. En outre, dans ce cas, on peut citer comme additifs, les diacides à longue chaîne alkyle, les esters gras d'acides insaturés époxydés ou non, par exemple l'huile de soja époxydée ou l'huile de lin époxydée, le 2-éthylhexylester époxydé, le 2-éthylhexyl époxy stéarate, l'époxystéarate d'octyle, les esters acryliques époxydés, les acrylates d'huile de soja époxydés, les acrylates d'huile de lin époxydés, l'éther diglycidique de glycolpolypropylène, les époxydes aliphatiques à longue chaîne, etc..

Il peut s'agir encore, quelle que soit la nature de la matrice polymérisable, par exemple : de charges telles que notamment des fibres synthétiques (polymères) ou naturelles broyées, du carbonate de calcium, du talc, de l'argile, du dioxyde de titane, de la silice de précipitation ou de combustion ; de colorants solubles ; d'inhibiteurs d'oxydation et de corrosion ; de modulateurs d'adhérence organosiliciques ou non ; d'agents fongicides, bactéricides, anti-microbiens ; et/ou de tout autre matériau n'interférant pas avec l'activité de l'amorceur.

Pour la mise en oeuvre des amorceurs selon l'invention, différentes sources d'irradiation par bombardement électronique peuvent être utilisées pour effectuer la polymérisation et/ou réticulation des monomères, oligomères et/ou polymères. Il est à noter que les mécanismes de réactions mises en jeu sont de différents types ; l'un des type identifiés faisant intervenir des espèces cationiques.

A titre d'exemples d'appareils utilisables, on citera ceux de type à faisceau d'électrons pulsé (Scanned Electron Beam Accelerator) et ceux de type à faisceau d'électrons en rideau (Electron Curtain Accelerator). Dans les exemples et tests qui suivent, est utilisé un appareil à faisceau d'électrons pulsé. A titre d'alternative, on peut

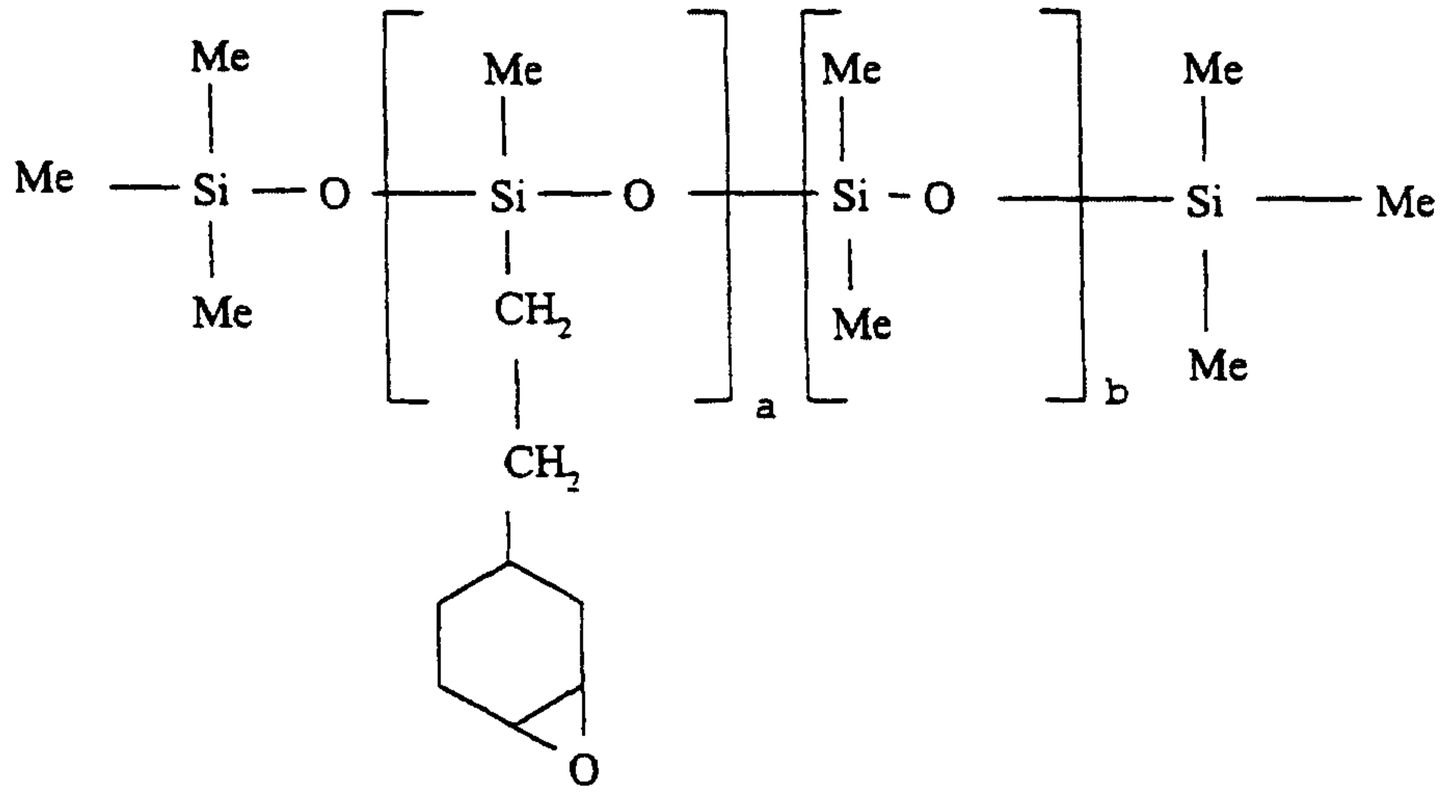
utiliser pour la polymérisation et/ou réticulation comme source d'irradiation des rayons gamma.

Les résines obtenues à partir du procédé ou de composition selon l'invention sont utilisables pour la fabrication de revêtement et/ou de matériaux composites. A titre d'exemples non limitatifs, le revêtement préparé peut être un vernis, un revêtement adhésif, un revêtement anti-adhérent et/ou une encre.

Exemples et tests

Les 2 séries de préparations et tests **A** et **B** suivants sont données à titre illustratif. Elles permettront notamment de mieux comprendre l'invention et de faire ressortir tous ses avantages et entrevoir quelques-unes de ses variantes de réalisation. Elles démontrent notamment la réactivité améliorée sous faisceau d'électrons des amorceurs selon l'invention par rapport à ceux de l'art antérieur, notamment ceux à base de sels d'iodonium.

Les amorceurs testés se trouvent dans le tableau **I** ci-dessous. Ces amorceurs ont été évalués sous faisceau d'électrons en présence de la silicone époxy . Le silicone epoxy est un (1,2-époxy-4-éthyl-cyclohexyl)-polydiméthylsiloxane de formule (**VI**) dans laquelle a et b ont respectivement pour valeurs moyennes 7 et 83.



(VI)

Les amorceurs testés sont répertoriés ci-dessous au tableau I.

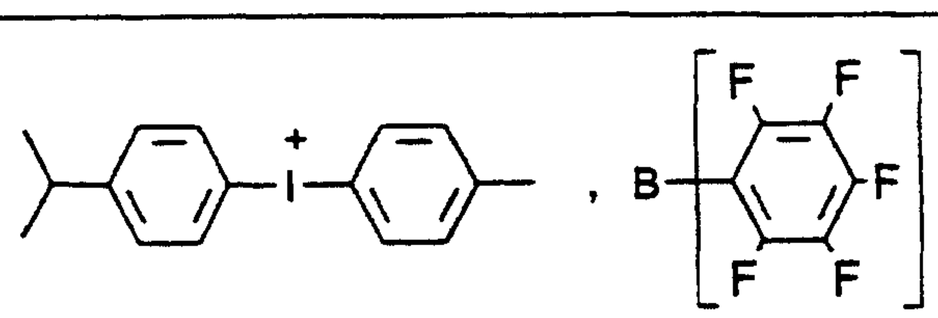
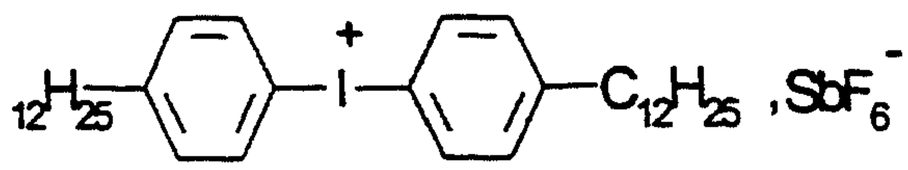
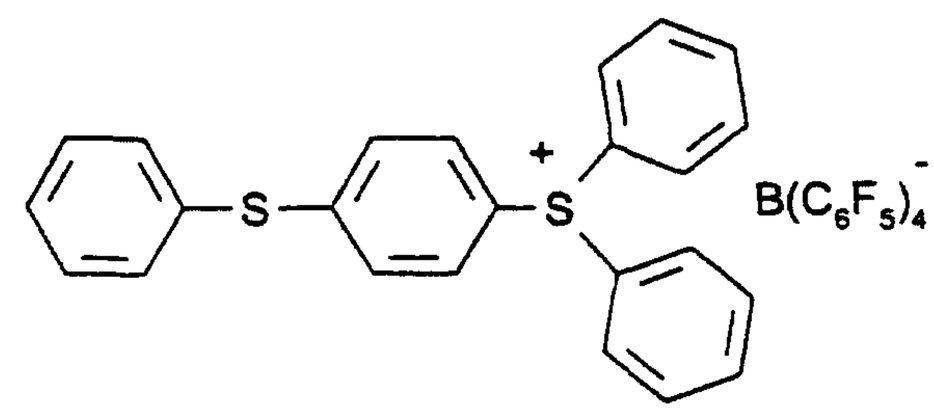
FEUILLE MODIFIEE

Tableau I.

Amorceurs utilisés selon l'invention :

A1	$LiB(C_6F_5)_4$	A2	$KB(C_6F_5)_4$
A3	$CsB(C_6F_5)_4$	A4	$KB[(C_6H_3(CF_3)_2]_4$

Essais comparatifs :

T1	
T2	
T3	

A1 - Préparation des formulations à enduire.

On mélange l'amorceur avec le solvant approprié. Puis, cette solution est ajoutée à la matrice silicone époxy (VI). Les mélanges amorceur-solvant et les formulations avec le silicone époxy (VI) sont donnés ci-dessous respectivement dans le tableau 2 et le tableau 3.

Les compositions C1, C2, C3, C5, et C8 contiennent la même concentration molaire en amorceur, à savoir $0,197 \times 10^{-3}$ mole/100 g de silicone époxy.

La composition C6 est deux fois plus riche en amorceur, en raison de la plus faible réactivité de ce sel d'iodonium, soit $0,586 \times 10^{-3}$ mole/100 g de résine silicone.

La composition C7 contient deux fois moins d'amorceur que les autres compositions, à savoir $0,097 \times 10^{-3}$ mole/100 g de silicone époxy, de façon à exemplifier la très grande réactivité des sels de l'invention.

FEUILLE MODIFIEE

Tableau 2.

Amorceur	Solvant	% poids de l'amorceur dans Solvant
A1	Isopropanol	16,9
A2	Isopropanol	17,7
T1	Isopropanol	25
T2	Dodécylbenzène + mélange d'alkylglycidyléthers	50
T3	Lactate de butyle	25,9
A4	Isopropanol	10,6
A3	Acétone	20

L'amorceur T2 présentant une très faible solubilité intrinsèque dans les systèmes à base d'époxysilicone, seule la formulation indiquée dans le tableau 2 a conduit à des revêtements réticulés.

Les autres amorceurs du tableau 2 sont compatibles avec de nombreux solvants usuels et donc permettent la mise au point de nombreuses et différentes formulations.

Tableau 3

Composition	Amorceur	Masse solution amorceur (g)	Masse de Silicone époxy (g)	Concentration en Amorceur dans composition (% pds)
C1	A1	0,935	100	0,13
C2	A2	0,941	100	0,14
C3	T1	1,00	100	0,2
C4	T1	0,5	100	0,1
C5	T3	1,01	100	0,21
C6	T2	1	100	0,5
C7	A4	0,887	100	0,085
C8	A3	0,96	100	0,16

Toutes les compositions sont limpides, à l'exception de la formulation C5 qui présente un léger trouble. Après 22 heures à température ambiante, la viscosité des compositions C1,C2, C7 et C8 n'a pas évolué, ce qui montre l'excellente stabilité thermique des amorceurs revendiqués.

A2 - Enduction.

Chacune des compositions est enduite à l'aide d'une barre de Meyer sur un support polyester 6001 non traité (36 microns d'épaisseur). L'épaisseur déposée est de l'ordre de 2 microns.

A3 - Traitement du film enduit sous faisceau d'électrons.

Le traitement du film est effectué sous faisceau d'électrons à 175 KV avec un appareil à bombardement électronique Curtain CB150 commercialisé par la société ENERGY SCIENCE. Les traitements aux doses comprises entre 5 et 50 kGray sont

réalisés à intensité constante I = 3 mA. Au-delà de ces valeurs, l'intensité est adaptée pour atteindre la dose voulue.

A4 - Evaluation de la réticulation par le test au toucher.

Dans ces tests, on recherche la dose minimum nécessaire (unité : kiloGray), c'est-à-dire l'énergie minimum nécessaire, pour obtenir un système sec au toucher après traitement.

Pour cela, on dispose le système enduit de silicone après réticulation sur une surface plane et rigide, la silicone étant sur la face supérieure. On fait une trace avec le doigt puis on examine à l'œil la trace ainsi faite, de préférence en lumière rasante. La présence d'une trace au doigt est révélateur d'un défaut de réticulation.

Les doses minimales à appliquer pour obtenir un revêtement ou support bien réticulé, c'est-à-dire ne présentant pas de trace, sont données dans le tableau 4. Une composition témoin T0 ne contenant pas d'amorceur a été évaluée pour vérifier que le silicone époxy ne réticulait pas sous faisceau d'électrons sans amorceur.

Tableau 4

Composition	Dose minimale (kGy)	Intensité I (mA)
T0	> 80	3
C1	30	3
C2	< 1	0,3
C3	20	3
C5	30	3
C6	30	3
C7	5	1
C8	< 1	0,3

Les amorceurs A1, A2, A3 et A4 de l'invention, bien qu'utilisés à des concentrations plus faibles que les amorceurs connus T1, T2 et T3, présentent une réactivité beaucoup plus élevée que ces derniers.

A5 - Evaluation de la force de pelage.

Dans ces tests utilisés dans le cadre de l'anti-adhérence papier, on évalue la force de pelage nécessaire pour décoller un support frontal adhésivé appliqué sur un support siliconé réticulé obtenu à partir de chaque composition.

a) Adhésivation.

L'adhésivation des revêtements ou supports siliconés réticulés obtenus après traitement par faisceau d'électrons est effectuée 15 minutes après l'irradiation avec les deux rubans adhésifs. Les deux rubans adhésifs de test type utilisés sont le TESA 4970 commercialisé par la société Beiersdorf ou le RHODOTAK 338 J commercialisé par la société RHODIA.

Les complexes adhésivés ainsi réalisés sont conservés sous une pression de 70 g/cm² (correspondant à la pression exercée dans une bobine en sortie de machine) sous une hygrométrie de 53-54 % à différentes températures.

b) Vieillissement.

Ensuite, on effectue pour chaque complexe adhésivé, deux types de vieillissement accéléré en température :

- 20 h à 70°C selon la méthode FINAT 10

- 7 jours à 70°C.

On effectue ces vieillissements accélérés pour simuler l'évolution du complexe adhésivé au cours de stockage naturel. La stabilité des forces de pelage au cours du temps est une propriété primordiale dans le cadre de l'application anti-adhérence papier.

c) Mesure des forces de pelage.

Cette force s'exprime en g/cm et est mesurée à l'aide d'un dynamomètre Instron 4301 possédant les spécifications suivantes :

- traction de 0,5 à 5 kN.

- vitesse de traverse de 0,5 à 500 mm/mn.

Les forces de pelage sont mesurées avec un angle entre le support siliconé et l'adhésif de 180° et à la vitesse de 0,3 m/mn.

Les compositions décrites précédemment ont été réticulées à diverses doses d'irradiation. Les résultats obtenus dans les essais 1 à 16 sont décrits dans les tableaux 4 et 5.

Selon les données des 2 tableaux 5 et 6, il apparaît clairement que l'utilisation des amorceurs A1, A2, A3 et A4, selon l'invention permet d'obtenir des revêtements bien réticulés dans des conditions économiques avantageuses puisque l'énergie nécessaire pour fabriquer ces revêtements est beaucoup plus faible, comparée à celle nécessaire pour les amorceurs cités à titre comparatif.

La stabilité des forces de pelage lors des vieillissements accélérés est meilleure avec les amorceurs de l'invention, en particulier avec l'amorceur A3, qui conduit à des résultats excellents, bien que la concentration en amorceur utilisée soit deux fois plus faible que dans les exemples E1, E2, E3, E4, E7 ou E8.

On note également que différents niveaux de forces de pelage sont atteints en faisant varier la nature de l'amorceur et la dose appliquée, sans que la stabilité des forces de pelage dans ces cas ne soit altérée.

Tableau 5 : Compositions selon l'invention.

essai n°	Composition	Dose (kGray)	Forces de pelage (g/cm)			
			TESA 4970		RHODOTAK 338 J	
			20h / 70°C	7j / 70°C	20h / 70°C	7 j/70°C
E1	**C1**	30	20,2	34,2	18	Nm
E2	**C1**	40	14,3	18,6	10	Nm
E3	**C2**	5	17,1	26,2	6,1	Nm
E4	**C2**	10	14,2	25,0	11,2	Nm
E5	**C7**	5	12,1	12,4	4.0	4,1
E6	**C7**	10	11,6	7,3	3,8	6,3
E7	**C8**	1	6,0	6,7	12,0	4,3
E8	**C8**	10	20,7	20,4	9,6	3,8

nm : non mesuré

Tableau 6 : Essais comparatifs.

Essai n°	Composition	Dose(K gray)	Forces de pelage (g/cm)			
			TESA 4970		RHODOTAK 338 J	
			20h / 70°C	7j / 70°C	20h / 70°C	7 j/70°C
E9	**C3**	15	7,5	28	7,8	14,1
E10	**C3**	20	24	32	14,5	4,6
E11	**C4**	20	68	74	9	Nm
E12	**C4**	40	33	30	30	Nm
E13	**C5**	30	19,6	10,0	3,1	Nm
E14	**C5**	35	17,8	11.3	4,6	Nm
E15	**C6**	30	20	13.1	12,5	Zipping
E16	**C6**	40	9,7	17,9	6,5	5

nm : non mesuré

B1 - Préparation des formulations à enduire.

Les amorceurs utilisés sont A2 et T1.

Chaque amorceur est mis en solution avec de l'isopropanol. Puis, cette solution est ajoutée au silicone epoxy (IV). Les mélanges amorceur-solvant et les formulations avec le silicone epoxy sont donnés ci-dessous respectivement dans le tableau 7. Les compositions obtenues sont limpides. Pour la composition A2, le % d'amorceur en

poids dans le solvant est de 11,8 et pour la composition T1, le % d'amorceur en poids dans le solvant est de 16,7.

Tableau 7

Composition	Amorceur	Masse solution amorceur (g)	Masse de islicone époxy (g)	Concentration en Amorceur pour 100 g de silicone époxy $x10^{-4}$ moles
C9	A2	1,2	100	1,97
C10	T1	1,2	100	1,97

B2 - Enduction.

Chaque composition est enduite sur du papier Glassine (Ahlstrom, référence Silcote 2010) à l'aide de cylindre lisse enducteur.

Le papier Glassine est stocké en rouleau sur une machine industrielle. La vitesse mécanique de défilement de la bande de papier peut être variée et est comprise entre 10 et 1000 m/min.

Le papier Glassine est enduit de la composition à l'aide d'un cylindre lisse. La quantité est indiquée dans le tableau pour chaque essai (E17 à E28).

B3 - Traitement du papier enduit, sous faisceau d'électrons.

La surface de papier enduite est ensuite irradiée sous un faisceau d'électrons généré sous une tension d'excitation de 150 kilovolts. La dose D pour chaque test est donnée dans le tableau 8.

D = k(I/V) en kgray.

k = facteur lié à l'unité.

V = vitesse de défilement.

I = intensité du courant.

B4 - Evaluation de la réticulation par le test au toucher.

La réticulation pour chaque essai est évaluée. Pour cela, on dispose le papier Glassine enduit de la composition silicone réticulée sur une surface plane et rigide, la composition silicone étant sur la face supérieure.

On fait une trace avec le doigt puis on examine à l'œil la trace ainsi faite, de préférence en lumière rasante. La présence d'une trace au doigt est révélateur d'un défaut de réticulation. Les résultats sont donnés tableau 8.

B5 - Evaluation de la force de pelage.

La force de pelage nécessaire pour décoller un support frontal adhésivé appliqué sur le papier Glassine enduit de la composition silicone réticulée obtenue à partir de chaque composition C9 et C10 est évaluée.

a) Adhésivation.

L'adhésivation des papiers siliconés réticulés obtenus après traitement par faisceau d'électrons est effectuée 15 minutes après l'irradiation avec les deux rubans adhésifs. Le ruban adhésif de test type utilisé est le ruban TESA 4970 de la société Beiersdorf.

Les complexes adhésivés ainsi réalisés sont conservés sous une pression de 70 g/cm² (correspondant à la pression exercée dans une bobine en sortie de machine) sous une hygrométrie de 53-54 % à différentes températures..

b) Vieillissement.

Ensuite, on effectue pour chaque complexe adhésivé, différents types de tests de vieillissement :

(i) 20 h à 20°C selon la méthode FINAT 3.

(ii) 20 h à 70°C selon la méthode FINAT 10. (iii) 7 jours à 70°C.

(iv) 1 mois.

(v) 3mois.

On effectue les vieillissements accélérés (i) à (iii) pour simuler l'évolution du complexe adhésivé au cours de stockage naturel. La stabilité des forces de pelage au cours du temps est une propriété primordiale dans le cadre de l'application anti-adhérence papier.

Les résultats des tests de vieillissement sont donnés tableau 8.

CA 02339899 2001-02-08

Tableau 8.

Compositions	Vitesse (m/min)	Dose D (kgray)	Essai	Dépôt* (g/m^2)	Test au toucher	Finat 3 g/cm	Finat 10 g/cm	7 jours à 70°C g/cm	Vieillissement naturel g/cm	
									1 MOIS	3 MOIS
C9	200	20	E17	1,51	Non	27	48	84	35	51,5
		10	E18	1,47	Non	20,8	27,5	42	23,6	36,8
		5	E19	1	Non	45	115	156	122	107
	500	20	E20	1,24	Non	53	69	115	76	69,5
		10	E21	1,49	Non	43	59	67	47	42,2
		5	E22	1,41	Non	48	89	88	123	90,6
C10	200	20	E23	1,35	Non	55	144	184	99	119
		10	E24	1,4	Oui	62	arrachement	arrachement	145	203
		5	E25	1,35	Oui	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé
	500	20	E26	1,32	Oui	44	arrachement	166	166	201
		10	E27	1,35	Oui	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé
		5	E28	1,43	Oui	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé	pas polymérisé

5

REVENDICATIONS.

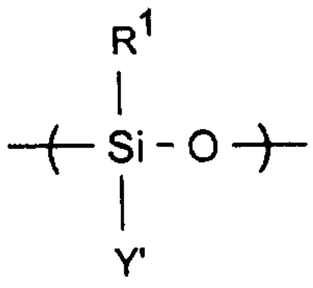
1. Procédé de réticulation et/ou polymérisation sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma, de compositions à base de monomères et/ou de polymères à groupements organofonctionnels caractérisé en ce que la réticulation et/ou polymérisation s'effectue en présence d'un amorceur activable sous faisceau d'électrons et/ou rayon gamma comprenant un dérivé du bore de formule $M^+B(Ar)_4^-$. (I) dans laquelle :
   - M^+, entité portant une charge positive, est un métal alcalin choisi parmi ceux des colonnes IA et IIA de la classification périodique (CAS version),
   - Ar est un dérivé aromatique, éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi un radical fluor, un radical chlore, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, elle-même pouvant être substituée par au moins un groupement électroattracteur tel que C_nF_{2n+1} avec n étant compris entre 1 et 18, F, et OCF_3 .

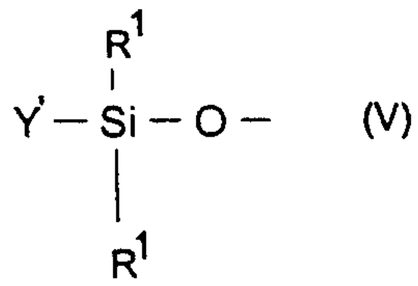
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que M, métal alcalin, est choisi parmi le lithium, le sodium, le césium et/ou le potassium.

3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le dérivé du bore est choisi parmi $LiB(C_6F_5)_4$, $KB(C_6F_5)_4$, $KB(C_6H_3(CF_3)_2)_4$ et $CsB(C_6F_5)$.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères, oligomères et/ou polymères sont de nature organique et/ou de nature polyorganosiloxanique ; les groupements organofonctionnels étant des groupements époxydes, oxétannes, alkényléthers et/ou acryliques.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les monomères, oligomères et polymères à groupements organofonctionnels sont de nature polyorganosiloxanique, et constitués de motifs de formule (VI) et terminés par des motifs de formule (VII) ou cycliques constitués de motifs de formule (VI) représentées ci-dessous :





dans lesquelles :

- les symboles R^1 sont semblables ou différents et représentent :
  - un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par au moins un halogène, de préférence le fluor, les radicaux alkyle étant de préférence méthyle, éthyle, propyle, octyle et 3,3,3-trifluoropropyle,
  - un radical cycloalkyle contenant entre 5 et 8 atomes de carbone cycliques, éventuellement substitué,
  - un radical aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone pouvant être substitué, de préférence phényle ou dichlorophényle,
  - une partie aralkyle ayant une partie alkyle contenant entre 5 et 14 atomes de carbone et une partie aryle contenant entre 6 et 12 atomes de carbone, substituée éventuellement sur la partie aryle par des halogènes, des alkyles et/ou des alkoxyles contenant 1 à 3 atomes de carbone,

- les symboles **Y'** sont semblables ou différents et représentent :
  - le groupement R^1,
  - un radical hydrogène,
  - et/ou un groupement organofonctionnel réticulable, de préférence un groupement époxyfonctionnel et/ou vinyloxyfonctionnel, relié au silicium du polyorganosiloxane par l'intermédiaire d'un radical divalent contenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant contenir au moins un hétéroatome, de préférence de l'oxygène,
  - et l'un au moins des symboles **Y'** représentant un groupement organique fonctionnel réticulable.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'au moins un des symboles R^1 des polyorganosiloxanes utilisés représente un radical phényle, tolyle ou dichlorophényle.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications **4** à **6**, caractérisé en ce que la composition réticulable comprend de plus, des monomères, oligomères et/ou polymères à groupements organofonctionnels d'espèce acrylate ; et notamment acrylates époxydés, acrylo-glycéro-polyesters, acrylates multifonctionnels, acrylo-uréthanes, acrylo-polyéthers, acrylo-polyesters, polyesters insaturés, acrylo-acryliques,

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications **1 à 7** comprenant les étapes suivantes :

(1) on expose les compositions à une source d'irradiation par faisceau d'électrons et/ou faisceau de rayons gamma,

(2) on polymérise et/ou réticule.

9. Composition polymérisable et/ou réticulable sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma caractérisée en ce que la composition comprend au moins une matrice à base de monomère(s), oligomère(s) et/ou polymère(s) de nature polyorganosiloxanique à groupements organofonctionnels polymérisables et/ou réticulables, et au moins un amorceur activable sous faisceau d'électrons et/ou rayons gamma comprenant un dérivé du bore de formule $M^+B(Ar)_4^-$ (I) dans laquelle :

- M^+, entité portant une charge positive, est un métal alcalin choisi parmi ceux des colonnes IA et IIA de la classification périodique (CAS version),
- Ar est un dérivé aromatique, éventuellement substitué par au moins un substituant choisi parmi un radical fluor, un radical chlore, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, elle-même pouvant être substituée par au moins un groupement électroattracteur tel que C_nF_{2n+1} avec n étant compris entre 1 et 18, F, et OCF_3.

10. Composition selon la revendication **9** caractérisée en que les monomères, oligomères et/ou polymères de la matrice sont choisis parmi ceux de la revendication 5.

11. Résine susceptible d'être obtenue à partir du procédé selon l'une quelconque des revendications **1 à 8** ou à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications **9** ou **10**.

12. Revêtement à base de résine selon la revendication **11**.

13. Revêtement selon la revendication **12**, caractérisé en ce que le revêtement est un vernis, un revêtement adhésif, un revêtement anti-adhérent et/ou une encre.

14. Matériau composite susceptible d'être obtenu à partir du procédé selon l'une quelconque des revendications **1 à 8** ou à partir d'une composition selon l'une quelconque des revendications **9** ou **10.**

15. Objet dont une surface au moins est revêtue de résine selon la revendication 11 ou d'un matériau composite selon la revendication 14.

16. Utilisation de résine selon la revendication 11 pour la fabrication de revêtements ou de matériaux composites.