



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1010179A4

NUMERO DE DEPOT : 09500723

Classif. Internat. : C07F C08F G03F

Date de délivrance le : 03 Février 1998

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 30 Août 1995 à 10H50 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
Klybeckstrasse 141, CH - 4057 BALE(SUISSE)

représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes) S.A.,
Avenue Gabrielle Petit 2 - B 7940 BRUGELETTE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : OXYDES DE BISACYLPHOSPHINE SUBSTITUES PAR ALCOXYPHENYLE, COMME PHOTOAMORCEURS POUR LA PHOTOPOLYMERISATION DES COMPOSES A INSATURATION ETYLENIQUE.

PRIORITE(S) 02.09.94 CH CHA 269194

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 03 Février 1998
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

- 1 -

"Oxydes de bisacylphosphine substitués par alcoxyphényle, comme photoamorceurs pour la photopolymérisation des composés à insaturation éthylénique".

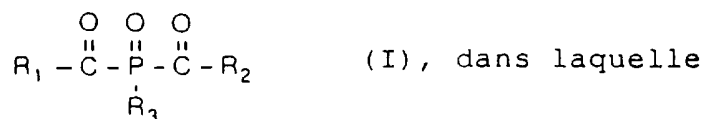
La présente invention concerne des composés d'oxyde de bisacylphosphine substitués par des alcoxyphényles, des compositions contenant ces composés et l'utilisation des composés comme photo-amorceurs pour la photopolymérisation des composés à insaturation éthylénique.

Les composés de l'oxyde de bisacylphosphine sont connus comme photo-amorceurs. Ces composés sont décrits par exemple par le document de brevet GB-A 2259704 et les brevets US-A 4792632 et US-A 4868091. Entre autres, ces documents divulguent l'oxyde de bis-(2,6-dichlorobenzoyl)-4-éthoxyphénylphosphine et l'oxyde de bis-(2,6-dichlorobenzoyl)-2,4-diméthoxyphénylphosphine. Par le document de brevet EP-A 446 175, on connaît des mélanges de photo-amorceurs d'oxydes de mono- et de bisacylphosphine avec des α -hydroxycétones et des benzophénones. Entre autres, l'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthoxyphénylphosphine est divulgué comme constituants oxyde d'acylphosphine potentiels dans un tel mélange.

Dans l'industrie, il existe toujours le besoin pour le vaste domaine d'application de photo-amorceurs en tant que photo-amorceurs stables au stockage et à l'hydrolyse ayant de bonnes caractéristiques de durcissement de surface.

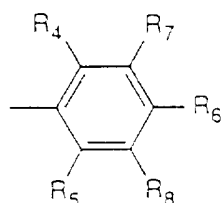
Maintenant on a trouvé que ces caractéristiques existent chez les composés de formule I

30



R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent un radical de formule II

35



(II)

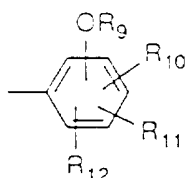
5

dans laquelle

R_4 et R_5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_{12} et

R_6 , R_7 et R_8 , indépendamment l'un de l'autre, 10 représentent un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_{12} ou halogène,

R_3 représente un radical de formule III



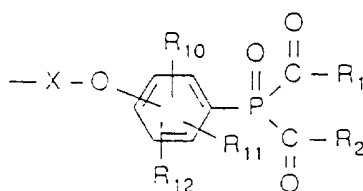
(III)

15

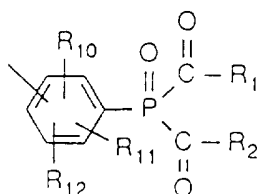
dans laquelle

R_9 représente alkyle en C_1-C_{20} , alkyle en C_2-C_{20} qui est 20 interrompu par O, alkyle en C_1-C_4 substitué par alcénoxy en C_2-C_{12} , alkyle en C_1-C_{20} substitué par halogène, cycloalkyle en C_3-C_6 , phényle non substitué ou substitué par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , naphthyle non substitué ou substitué par 1 à 4 alkyles en 25 C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , phényl-(alkyle en C_1-C_5) non substitué ou substitué sur le cycle de phényle par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy C_1-C_4 , alcényle en C_2-C_{12} ,

$-CF_3$ ou $-CH_2CH(O)CH_2$, ou R_9 représente un radical de 30 formule IV ou V



(IV)



(V)

5

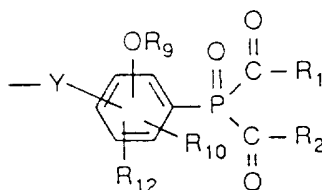
dans lesquelles

R₁ et R₂ ont la signification donnée ci-dessus,

X représente alkylène en C₁-C₁₆ non substitué ou
 10 substitué par -OR₁₃, xylylène, alcénylène en C₄-C₁₂ ou
 alkylène en C₂-C₂₀ interrompu par O,

R₁₀ représente un atome d'hydrogène, alkyle en C₁-C₂₀,
 cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C₂-C₁₂, alkyle en
 C₂-C₁₈ interrompu par O, phényle non substitué ou
 15 substitué par 1 ou 2 alkyles en C₁-C₄ ou/et alcoxy en
 C₁-C₄ ou représente -OR₉,

R₁₁ représente un atome d'hydrogène, alkyle en C₁-C₂₀,
 cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C₂-C₁₂, alkyle en
 C₂-C₁₈ interrompu par O, phényle non substitué ou
 20 substitué par 1 ou 2 alkyles en C₁-C₄ et/ou alcoxy en
 C₁-C₄ ou représente -OR₉ ou un radical de formule VI



(VI)

25

ou

R₉ et R₁₁ dans la formule III, ensemble, représentent
 -CH₂CR₁₄R₁₅- ou -C(CH₃)₂CH=CH-, ou

30 R₁₀ et R₁₁ forment, ensemble avec les atomes auxquels ils
 sont liés, un cycle benzène qui est non substitué ou
 substitué par 1 ou 2 alkyles en C₁-C₄ et/ou alcoxy en
 C₁-C₄,

R₁₂ représente un atome d'hydrogène ou -OR₉,

35 R₁₃ représente alkyle en C₁-C₈,

R₁₄ et R₁₅, indépendamment l'un de l'autre, représentent

- un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_8 , phényle ou $-CH_2OR_{13}$, ou R_{14} et R_{15} , ensemble avec l'atome de C auquel ils sont liés, forment un cycle cycloalkyle en C_5-C_6 ,
 Y représente une liaison simple, $-CR_{16}R_{17}-$, $-NR_{18}-$, $-S-$,
 5 $-SO_2-$, $-(CH_2)_m-$ ou $-CH=CH-$,
 R_{16} représente un atome d'hydrogène, méthyle ou éthyle,
 R_{17} représente un atome d'hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ,
 R_{18} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, et
 10 m représente un nombre de 2 à 12,
 à la condition que lorsque le radical $-OR_9$ dans la formule III se trouve en position para du cycle phényle et R_9 représente méthyle, au moins un des radicaux R_{10} , R_{11} et R_{12} ne représente pas l'hydrogène.
 15 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 et R_8 en tant qu'alkyle en C_1-C_{12} sont des radicaux linéaires ou ramifiés et représentent par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle,
 20 octyle, nonyle, décyle ou dodécyle. Par exemple, R_4 , R_5 , R_6 , R_7 et R_8 sont alkyle en C_1-C_8 , plus particulièrement alkyle en C_1-C_4 .
 R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 en tant qu'alcoxy en C_1-C_{12} sont des radicaux linéaires ou ramifiés et représentent par
 25 exemple méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, iso-butyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, 2,4,4-triméthylpentyloxy, 2-éthylhexyloxy, octyloxy, nonyloxy, décyl oxy ou dodécyl oxy, notamment méthoxy, éthoxy, propoxy,
 30 isopropoxy, n-butoxy, sec-butyloxy, iso-butyloxy, tert-butyloxy, de préférence méthoxy.
 Halogène représente le fluor, le chlore, le brome et l'iode, plus particulièrement le chlore et le brome, de préférence le chlore.
 35 Des substituants alcoxy en C_1-C_4 sont par exemple méthoxy, éthoxy, propoxy ou butoxy, notamment méthoxy.

R_9 , R_{10} et R_{11} en tant qu'alkyle en C_1 - C_{20} sont linéaires ou ramifiés et représentent par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle, tétradécyle, heptadécyle, octadécyle, nonadécyle ou icosyle. Par exemple, R_9 est alkyle en C_1 - C_{18} , notamment alkyle en C_1 - C_{12} , de préférence alkyle en C_3 - C_{12} , par exemple alkyle en C_4 - C_{12} . De préférence, R_9 est méthyle ou isopropyle.

Si alkyle en C_1 - C_{20} est substitué une ou plusieurs fois par des halogènes ainsi, dans le radical alkyle se trouvent de 1 à 3 ou 1 ou 2 substituants halogène.

R_9 , en tant qu'alkyle en C_2 - C_{20} qui est interrompu une ou plusieurs fois par O, est par exemple interrompu par O 1 à 9, par exemple 1 à 7, ou 1 ou 2 fois. Des exemples de tels radicaux sont alcoxy en C_1 - C_9 linéaires ou ramifiés, comme par exemple méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, n-butyloxy, sec-butyloxy, iso-butyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, 2,4,4-triméthylpentyloxy, 2-éthylhexyloxy, octyloxy ou $-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$, avec $y = 1-9$, $-(CH_2CH_2O)_7CH_2CH_3$ ou $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$.

Des substituants alcénoxy en C_2 - C_{12} sur R_9 en tant qu'alkyle en C_1 - C_4 sont par exemple éthényloxy, propén-(2)-yloxy, 2-méthylpropén-(2)-yloxy, 1,1-diméthylpropén-(2)-yloxy, butén-(1)-yloxy, butén-(2)-yloxy, butén-(3)-yloxy, hexén-(5)-yloxy, octén-(7)-yloxy, décén-(9)-yloxy ou dodécén-(11)-yloxy, notamment propén-(2)-yloxy.

R_9 , en tant que cycloalkyle en C_5 - C_6 , est cyclopentyle ou cyclohexyle, notamment cyclohexyle.

R_9 , en tant que naphtyle ou phényle substitué, est substitué une à quatre fois, par exemple une, deux ou trois fois, notamment deux ou trois fois.

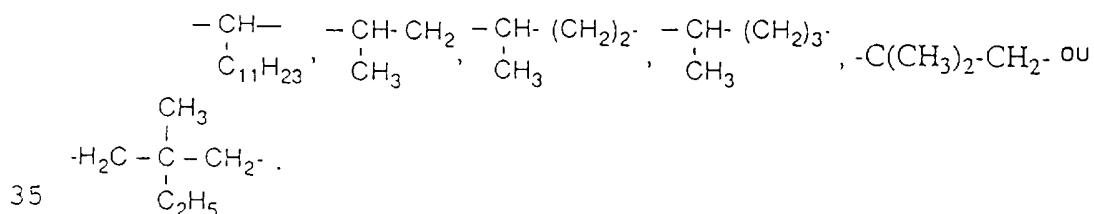
R_9 , en tant que naphtyle ou phényle substitué, est par exemple substitué par alkyle en C_1 - C_4 linéaire ou

ramifié comme méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, s-butyle ou t-butyle ou par alcoxy en C₁-C₄ linéaire ou ramifié comme méthoxy, éthoxy, n-propoxy, i-propoxy, n-butoxy, i-butoxy, s-butoxy ou t-butoxy. Des substituants préférés pour R₉ en tant que phényle ou naphtyle sont notamment méthyle et méthoxy.

R₉, en tant que phényl-(alkyle en C₁-C₅), représente par exemple benzyle, phényléthyle, α-méthylbenzyle, phénylpentyle ou α,α-diméthylbenzyle, notamment benzyle. Phényl-(alkyle en C₁-C₅) substitué est substitué une à quatre fois, par exemple une, deux ou trois fois, notamment deux ou trois fois sur le cycle phényle. Des substituants alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄ correspondants sont linéaires ou ramifiés comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, t-butyle, notamment méthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy ou butoxy, notamment méthoxy.

R₉, R₁₀ et R₁₁ en tant qu'alcényle en C₂-C₁₂ peuvent être une ou plusieurs fois insaturés et sont par exemple allyle, méthallyle, 1,1-diméthylallyle, 1-butényle, 3-butényle, 2-butényle, 1,3-pentadiényle, 5-hexényle, 7-octényle ou 8-nonényle, notamment allyle.

X, en tant qu'alkylène en C₁-C₁₆, est un alkylène linéaire ou ramifié comme par exemple méthylène, éthylène, propylène, 1-méthyléthylène, 1,1-diméthyléthylène, butylène, 1-méthylpropylène, 2-méthylpropylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène, décylène, dodécylène, tétradécylène ou hexadécylène. Plus particulièrement, X est alkylène en C₁-C₁₂, par exemple éthylène, décylène,



Alkylène en C_1-C_{16} substitué par $-OR_{13}$ est par exemple $-\underset{\substack{| \\ OCH_3}}{CH}-$.

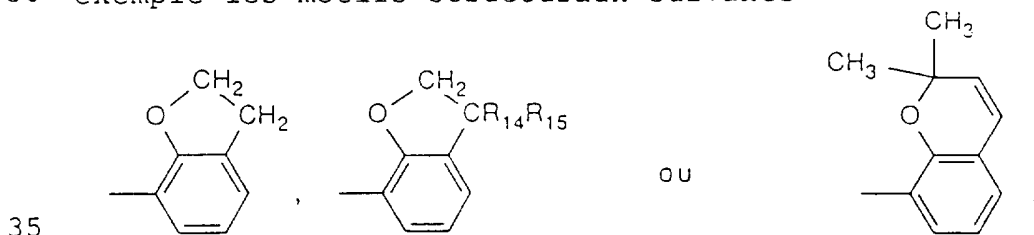
Si X, en tant qu'alkylène en C_2-C_{20} , est interrompu par $-O-$, on obtient des motifs structuraux comme par exemple $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-$, avec $y = 1-9$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

X, en tant qu'alcénylène en C_4-C_{12} , peut être insaturé une ou plusieurs fois et représente par exemple 1-buténylène, 3-buténylène, 2-buténylène, 1,3-pentadiénylène, 5-hexénylène, 7-octénylène, 10-décénylène ou 12-dodécénylène.

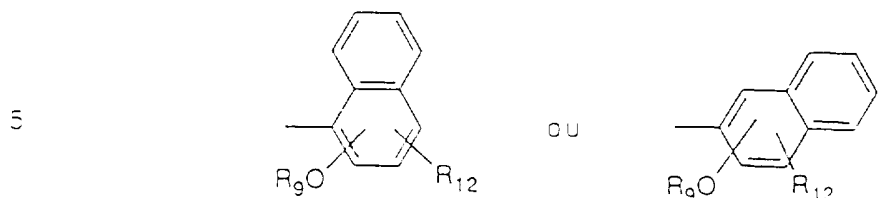
Si R_{10} ou R_{11} sont alkyle en C_2-C_{18} interrompus par O, on obtient des motifs structuraux comme par exemple $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_y-\text{CH}_3$, avec $y = 1-8$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{CH}_2\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Dans les radicaux R_{10} et R_{11} en tant que phényle substitué par 1 ou 2 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , les substituants se trouvent de préférence en position 2,4 ou en position 2,4 du cycle phényle. Les substituants sont linéaires ou ramifiés comme par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, s-butyle, t-butyle, méthoxy, éthoxy, n-propoxy, i-propoxy, n-butoxy, i-butoxy, s-butoxy, t-butoxy. Des substituants préférés sont méthyle et méthoxy.

Si R_9 et R_{11} dans la formule III représentent éthylène, $-\text{CH}_2\text{CR}_{14}\text{R}_{15}-$ ou $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}-$, on obtient par exemple les motifs structuraux suivants



Si R_{10} et R_{11} forment, ensemble avec des atomes auxquels ils sont liés, un cycle benzène, on obtient par exemple les motifs structuraux suivants



les cycles benzène condensés étant non substitués ou
 10 substitués par un ou deux radicaux alkyle en C_1-C_4 ou/et alcoxy en C_1-C_4 . Les substituants sont linéaires ou ramifiés comme par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, s-butyle, t-butyle, méthoxy, éthoxy, n-propoxy, i-propoxy, n-butoxy,
 15 i-butoxy, s-butoxy, t-butoxy. Des substituants préférés sont méthyle et méthoxy.

R_{13} en, tant qu'alkyle en C_1-C_8 , est linéaire ou ramifié comme par exemple méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, s-butyle, t-butyle,
 20 pentyle, hexyle, heptyle ou octyle. R_{13} est plus particulièrement alkyle en C_1-C_4 .

R_{14} et R_{15} , en tant qu'alkyle en C_1-C_8 , sont des radicaux linéaires ou ramifiés et représentent par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle,
 25 sec-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle ou octyle. Par exemple, R_{14} et R_{15} sont alkyle en C_1-C_6 , plus particulièrement alkyle en C_1-C_4 .

Si R_{13} représente alkyle en C_1-C_{12} les radicaux
 30 sont linéaires ou ramifiés comme par exemple méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, heptyle, 2,4,4-triméthylpentyle, 2-éthylhexyle, octyle, nonyle, décyle ou dodécyle. Par exemple, R_{13} représente alkyle en C_1-C_8 ,
 35 notamment alkyle en C_1-C_4 .

Si R_{14} et R_{15} forment, ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle cycloalkyle en C_5-C_6 , celui-ci est un cycle cyclohexyle ou cyclopentyle.

5 Des exemples de composés conformes à l'invention sont :

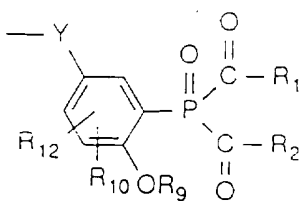
- oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-diisobutoxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-dioctyloxyphényl-phosphine,
10 oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-diisopropoxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-dihexyloxyphényl-phosphine,
15 oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-di-sec-butoxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2-méthyl-4-méthoxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2-propoxy-4-méthylphényl-phosphine,
20 oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-di-isopentyl-oxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,6-diméthyl-4-butoxyphényl-phosphine,
25 oxyde de bis-(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4-dioctyloxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,6-diméthoxybenzoyl)-2,4-diisobutoxyphényl-phosphine,
oxyde de bis-(2,6-diméthoxybenzoyl)-2-méthyl-4-méthoxyphényl-phosphine ou
30 oxyde de bis-(2,6-diméthoxybenzoyl)-2-propoxy-4-méthylphényl-phosphine.

On préfère des composés de formule I, où dans la formule III au moins une position ortho du cycle phényle
35 n'est pas l'hydrogène.

D'autres composés intéressants de formule I sont

- ceux dans lesquels R_3 représente alkyle en C_1-C_{12} , alkyle en C_2-C_{12} lequel est interrompu par O, alkyle en C_1-C_4 lequel est substitué par alcénoxy en C_3-C_8 , cyclopentyle, cyclohexyle, phényle non substitué ou substitué par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , benzyle non substitué ou substitué sur le cycle phényle par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ou représente alcényle en C_3-C_8 , ou R_3 représente un radical de formule IV ou V,
- 10 X représente alkylène en C_1-C_{12} non substitué ou substitué par $-OR_{13}$, xylylène, alcénylène en C_4-C_8 ou alkylène en C_3-C_{13} interrompu par O,
- R_{10} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou
- 15 alkyle en C_3-C_{13} interrompu par O, ou OR_9 , ou
- R_9 et R_{10} dans la formule III représentent ensemble $-CH_2CH_2-$,
- R_{11} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} , phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou
- 20 alkyle en C_3-C_{13} interrompu par O, ou $-OR_9$, ou un radical de formule VIa

25

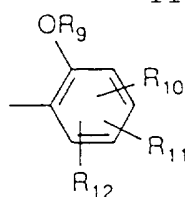


(VIa)

- 30 Y représente une liaison simple, $-CR_{16}R_{17}-$ ou $-S-$,
 R_{13} représente alkyle en C_1-C_4 et
 R_{16} et R_{17} représentent un atome d'hydrogène ou méthyle.

Il convient de souligner les composés de formule I dans lesquels R_3 représente un radical de formule IIIa

- 11 -

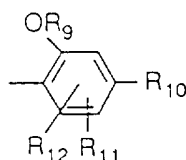


(IIIa)

On préfère plus particulièrement des composés de
 5 formule I dans lesquels R_{10} dans la formule IIIa
 représente $-OR_9$.

On préfère aussi des composés de formule I, dans
 lesquels R_{10} est en position ortho du cycle phényle et
 représente $-OR_9$.

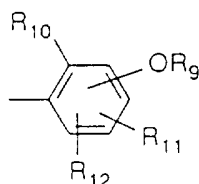
10 Intéressants sont aussi des composés de formule I
 dans laquelle R_3 représente un radical de formule IIIe



(IIIe)

15

Des composés de formule I intéressants sont ceux
 dans lesquels R_3 représente un groupe de formule IIb



(IIb)

20

25

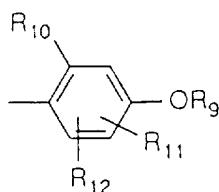
dans laquelle

R_{10} représente alkyle en C_1-C_{12} , phényle, cyclohexyle,
 cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou alkyle en C_3-C_{18}
 interrompu par O, ou

30 R_9 et R_{10} dans la formule IIb ensemble représentent
 $-CH_2CH_2-$ et

R_{11} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} ,
 phényle, cyclohexyle, alcényle en C_3-C_8 ou alkyle en
 C_3-C_{18} interrompu par O, ou $-OR_9$.

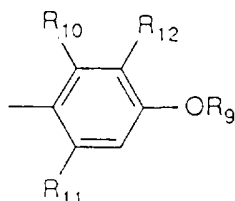
35 En outre, on préfère les composés de formule I
 dans laquelle R_3 représente un radical de formule IIc



(IIIIc)

5

On préfère également des composés de formule I dans lesquels R₃ représente un radical de formule IIIId

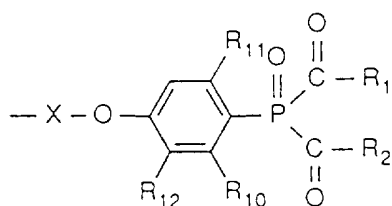


(IIIIId)

10

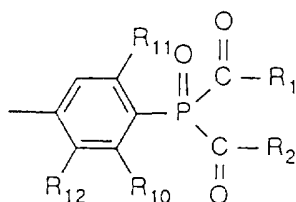
R₉ représente alkyle en C₁-C₈, alkyle en C₃-C₁₂ qui est interrompu une fois par -O-, cyclohexyle, phényle, benzyle, allyle ou un radical de formule IVb ou Vb

15



(IVb),

20



(Vb)

25

X représente alkylène en C₁-C₈, xylylène ou alkylène en C₄-C₈ interrompu par -O-, R₁₁ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₁₂ ou phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C₃-C₈ ou alkyle en C₃-C₁₈ interrompu par O, et R₁₂ représente hydrogène ou -OR₉.

D'autres composés préférés de formule I sont ceux dans lesquels R₉ représente alkyle en C₁-C₈, alkyle en C₃-C₈ qui est interrompu par -O-, benzyle, allyle ou un radical de formule IVb ou Vb, X représente alkylène en C₁-C₄, R₁₀ représente alkyle en C₁-C₁₂, R₁₁ représente

35

hydrogène ou méthyle et R_{12} représente hydrogène.

Par ailleurs, intéressants sont des composés de formule I dans lesquels R_9 représente alkyle en C_3-C_{12} , plus particulièrement alkyle C_4-C_{12} .

- 5 En outre, on préfère des composés de formule I dans lesquels R_4 et R_5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_{12} , R_6 représente hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_{12} , R_7 représente hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 et R_8
10 représente hydrogène.

D'autres composés intéressants de formule I sont ceux dans lesquels R_4 et R_5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent méthyle ou méthoxy, R_6 représente hydrogène ou méthyle et R_7 et R_8 hydrogène.

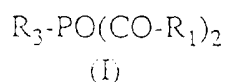
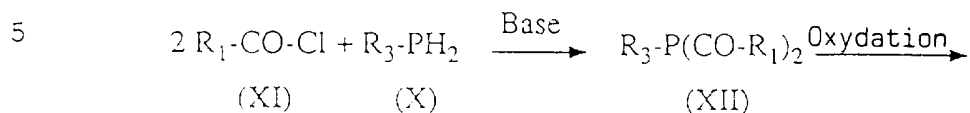
- 15 Particulièrement intéressants sont des composés de formule I dans lesquels R_1 et R_2 sont identiques.

Des composés de formule I préférés sont ceux dans lesquels R_1 et R_2 sont identiques, R_4 et R_5 sont identiques et représentent méthyle ou méthoxy, R_6
20 représente hydrogène ou méthyle, R_7 et R_8 représentent hydrogène, R_9 représente alkyle en C_1-C_8 , méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, phényle ou benzyle, R_{10} représente hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement méthyle ou $-OR_9$, R_{11} représente hydrogène, alkyle en
25 C_1-C_4 , notamment méthyle ou $-OR_9$ et R_{12} représente hydrogène.

D'autres composés préférés de formule I sont ceux dans lesquels R_4 et R_5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , R_6
30 représente hydrogène, alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 , R_7 représente hydrogène ou méthyle et R_8 représente hydrogène.

On peut préparer les composés de formule I conformes à l'invention par exemple par double acylation
35 d'une phosphine (X) primaire avec au moins deux équivalents d'un chlorure d'acide (XI) en présence de

deux au moins équivalents d'une base et par oxydation ultérieure de la diacylphosphine (XII) obtenue selon le schéma :

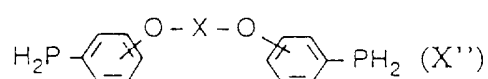
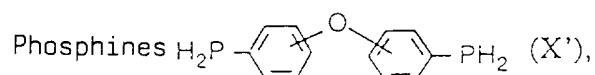


10

R₁, R₂ et R₃ ont les significations données dans la revendication 1.

On obtient les composés de formule I dans lesquels R₁ et R₂ sont différents en utilisant chaque fois un équivalent d'un chlorure d'acide R₁-CO-Cl et R₂-CO-Cl.

On obtient les composés de formule I dans lesquels R₃ représente un radical de formule IV ou V selon la description donnée ci-dessus, mais en remplaçant la phosphine (X) primaire par des phosphines (X' ou X'') "dimères"



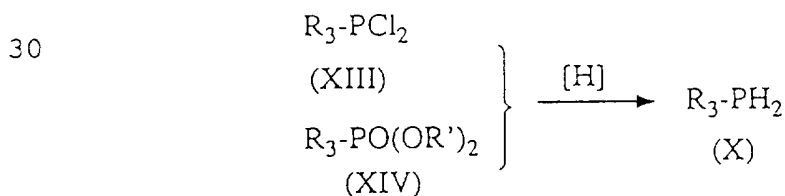
25

En tant que bases sont appropriées par exemple les amines tertiaires, la pyridine, les métaux alcalins, le diisopropylamidure de lithium, le butyllithium, les carbonates de métaux alcalino-terreux, les alcoolates alcalins ou les hydrures alcalins. La première étape réactionnelle a lieu de préférence en solution. En tant que solvants sont appropriés avant tout des hydrocarbures, comme par exemple les alcanes et les mélanges d'alcanes, le cyclohexane, le benzène, le toluène ou le xylène. On met en œuvre la réaction en

fonction du solvant respectif et des produits de départ
utilisés à des températures différentes. Lorsqu'on
utilise des bases comme le diisopropylamidure de lithium
ou le butyllithium, il est par exemple approprié de
5 travailler à des températures de -40 à 0°C . Les
réactions avec les amines tertiaires, les métaux
alcalins ou les hydrures alcalins en tant que bases sont
mises en œuvre de façon appropriée par exemple à des
températures de 10 à 120°C , de préférence de 20 à 80°C .
10 Après séparation du chlorure de base formé, on peut
isoler la phosphine (XII) par évaporation. On peut
travailler avec le produit de réaction brut sans
purification mais aussi on peut le purifier par exemple
par cristallisation. Mais on peut aussi mettre en œuvre
15 la deuxième étape réactionnelle sans isolement de (XII)
avec la solution du produit brut. Comme agents oxydants
pour la deuxième étape pour préparer les oxydes sont
appropriés avant tout le peroxyde d'hydrogène et des
composés peroxy organiques comme par exemple l'acide
20 peracétique ou l'air.

On peut purifier les produits de réaction selon
des méthodes usuelles, comme par exemple par
cristallisation ou chromatographie.

On prépare les phosphines de formule (X) (de façon
25 correspondante aussi ceux des formules X' et X'') par
exemple par hydrogénation des dichlorures (XIII)
correspondants ou des esters d'acides phosphoniques
(XIV) :

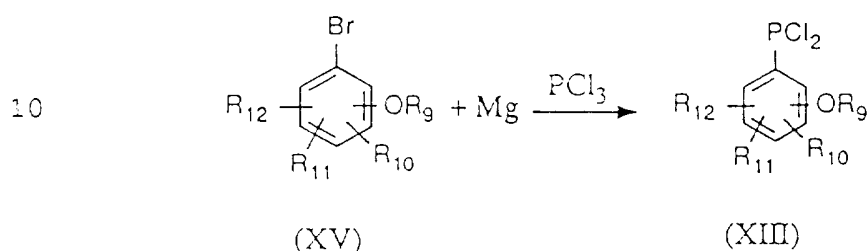


35 R' est par exemple méthyle ou éthyle.

On met en œuvre les réactions dans des conditions

généralement connues de l'homme de métier. En ce qui concerne l'hydrogénation avec LiAlH_4 , il convient aussi de consulter Helv. Chim. Acta 1966, n° 96, page 842.

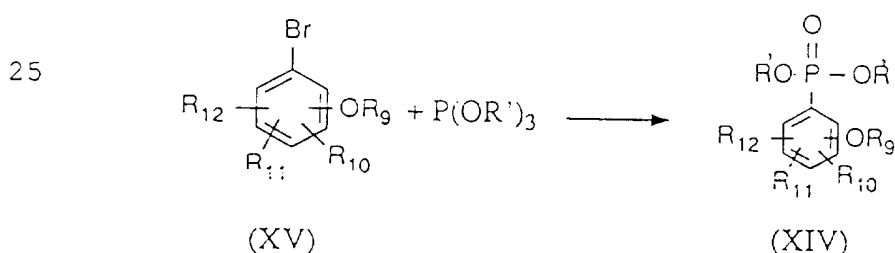
On peut obtenir les dichlorures (XIII) par exemple par réaction de Grignard des composés aromatiques bromés correspondants (XV) avec PCl_3 (cf. par exemple Helv. Chim. Acta 1952, n° 35, page 1412).



15 R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} sont définis comme dans la revendication 1.

Pour la préparation des phosphines (X' ou X'') "dimères", on utilise des dibromures correspondants.

On peut préparer les diesters de formule (XIV) par exemple par réaction des composés aromatiques bromés (XV) avec un ester d'acide triphosphorique (XVI). De telles réactions sont décrites par exemple par le document de brevet DE-C-1810431.



30 On obtient les composés aromatiques bromés (XV) selon des réactions de bromation connues dans l'état de la technique, comme par exemple par réaction des composés aromatiques alcoxylés avec le N-bromo-succinimide ou le brome/acide acétique.

35 On effectue la préparation des chlorures d'acide de formule (XI) selon des méthodes généralement connues

dans l'état de la technique.

On peut utiliser conformément à l'invention les composés de formule I en tant que photo-amorceurs pour la photopolymérisation de composés, respectivement de
5 mélanges à insaturation éthylénique qui contiennent de tels composés.

On peut effectuer cette utilisation aussi en combinaison avec un autre photo-amorceur et/ou d'autres additifs.

10 Par conséquent, l'invention concerne aussi des compositions photopolymérisables contenant
(a) un au moins composé à insaturation éthylénique photopolymérisable et
(b) un au moins composé de formule I en tant que photo-
15 amorceur.

La composition peut alors contenir outre le constituant (b) encore d'autres additifs, et le constituant (b) peut être un mélange de photo-amorceurs de formule I et d'autres photo-amorceurs.

20 Les composés insaturés peuvent contenir une ou plusieurs doubles liaisons oléfiniques. Ils peuvent être de bas poids moléculaire (monomères) ou de haut poids moléculaire (oligomères). Des exemples de monomères comportant une double liaison sont des méthacrylates ou
25 acrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle, comme par exemple l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de 2-éthylhexyle ou de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de méthyle ou d'éthyle. Intéressants sont aussi les silicone-acrylates. D'autres
30 exemples sont l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, les méthacrylamides N-substitués, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, les éthers vinyliques comme l'éther isobutylvinylique, le styrène, les alkyl- et les halogénostyrènes, la N-
35 vinylpyrrolidone, le chlorure de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

Des exemples de monomères comportant plusieurs doubles liaisons sont le diacrylate de l'éthylèneglycol, de propylèneglycol, de néopentylglycol, d'hexaméthylène-glycol ou du bisphénol A, le 4,4'-bis-(2-
5 acryloyloxyéthoxy)-diphénylpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate ou le tétraacrylate de pentaérythritol, l'acrylate de vinyle, le divinylbenzène, le divinylsuccinate, le phtalate de diallyle, le phosphate de triallyle, l'isocyanurate de
10 triallyle ou l'isocyanurate de tris-(2-acryloyléthyle).

Des exemples de composés plusieurs fois insaturés de haut poids moléculaire (oligomères) sont des résines époxyde acrylées, des polyéthers, des polyuréthannes et des polyesters contenant des groupes acrylés ou d'éther
15 vinylique ou époxy. D'autres exemples d'oligomères insaturés sont des résines polyester insaturées que l'on prépare le plus souvent à partir de l'acide maléique, de l'acide phtalique et d'un ou de plusieurs diols, et qui ont des poids moléculaires d'environ 500 à 3000. En
20 outre, on peut aussi utiliser des oligomères et des monomères d'éther vinylique ainsi que des oligomères à groupe maléate terminal avec des chaînes principales polyester, polyuréthane, polyéther, polyvinyléther et époxyde. Sont appropriées notamment des combinaisons de
25 polymères et d'oligomères portant des groupes d'éther vinylique comme ils sont décrits par le document de brevet WO 90/01512. Mais on peut aussi considérer des copolymères de l'éther vinylique et des monomères fonctionnalisés par l'acide maléique. On peut désigner
30 de tels oligomères insaturés comme prépolymères.

Particulièrement bien appropriés sont par exemple les esters d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique et de polyols ou de polyépoxydes, et des polymères comportant des groupes à insaturation
35 éthylénique dans la chaîne ou dans les groupes latéraux, comme par exemple les polyesters, les polyamides et les

polyuréthannes insaturés et leurs copolymères, le polybutadiène et les copolymères du butadiène, le polyisoprène et les copolymères de l'isoprène, des polymères et des copolymères avec des groupes
5 (méth)acryliques dans les chaînes latérales ainsi que des mélanges d'un ou plusieurs de ces polymères.

Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, l'acide cinnamique, les
10 acides gras insaturés comme l'acide linoléique ou l'acide oléique. On préfère l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

En tant que polyols sont appropriés des polyols aromatiques et notamment aliphatiques et
15 cycloaliphatiques. Des exemples de polyols aromatiques sont l'hydroquinone, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le 2,2,-di-(4-hydroxyphényl)-propane, ainsi que les novolaques et les résols. Des exemples de polyépoxydes sont ceux à base des polyols cités plus particulièrement
20 des polyols aromatiques et de l'épichlorhydrine. De plus, en tant que polyols sont appropriés aussi des polymères et des copolymères, qui contiennent des groupes hydroxyle dans la chaîne polymère ou dans les groupes latéraux, comme par exemple le poly(alcool de
25 vinyle) et ses copolymères ou des esters hydroxyalkyliques de l'acide polyméthacrylique ou ses copolymères. D'autres polyols appropriés sont des oligo-esters avec des groupes hydroxyle terminaux.

Des exemples de polyols aliphatiques et
30 cycloaliphatiques sont les alkylènediols avec de préférence de 2 à 12 atomes de carbone, comme l'éthylèneglycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, l'octanediol, le dodécanediol, le diéthylèneglycol, le
35 triéthylèneglycol, les polyéthylèneglycols ayant des poids moléculaires de préférence de 200 à 1500, le 1,3-

cyclopentanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, la glycérine, la tris-(β -hydroxyéthyl)-amine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le
5 dipentaérythritol et le sorbitol.

Les polyols peuvent être partiellement ou complètement estérifiés avec un ou différents acides carboxyliques insaturés, dans des esters partiels, les groupes hydroxyle libres pouvant être modifiés, par
10 exemple étherifiés ou estérifiés avec d'autres acides carboxyliques.

Des exemples d'esters sont :

triacrylate de triméthylolpropane, triacrylate de triméthyloléthane, triméthacrylate de triméthylol-
15 propane, triméthacrylate de triméthyloléthane, diméthacrylate de tétraméthylèneglycol, diméthacrylate de triéthylèneglycol, diacrylate de tétraéthylèneglycol, diacrylate de pentaérythritol, triacrylate de pentaérythritol, tétraacrylate de pentaérythritol,
20 diacrylate de dipentaérythritol, triacrylate de dipentaérythritol, tétracrylate de dipentaérythritol, pentaacrylate de dipentaérythritol, hexaacrylate de dipentaérythritol, octaacrylate de tripentaérythritol, diméthacrylate de pentaérythritol, triméthacrylate de
25 pentaérythritol, diméthacrylate de dipentaérythritol, tétraméthacrylate de dipentaérythritol, octaméthacrylate de tripentaérythritol, diitaconate de pentaérythritol, trisitaconate de dipentaérythritol, pentaitaconate de dipentaérythritol, hexaitaconate de dipentaérythritol,
30 diacrylate d'éthylèneglycol, diacrylate de 1,3-butanediol, diméthacrylate de 1,3-butanediol, diitaconate de 1,4-butanediol, triacrylate de sorbitol, tétraacrylate de sorbitol, triacrylate modifié de pentaérythritol, tétraméthacrylate de sorbitol,
35 pentaméthacrylate de sorbitol, hexaacrylate de sorbitol, oligoacrylates et -méthacrylates, di- et triacrylate de

glycérine, diacrylate de 1,4-cyclohexane, bisacrylates et bisméthacrylate du polyéthylèneglycol avec un poids moléculaire de 200 à 1500, ou leurs mélanges.

En tant que constituants (a) sont appropriés également les amides d'acides carboxyliques insaturés identiques ou différents des polyamines aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques avec de préférence de 2 à 6, plus particulièrement de 2 à 4 groupes amino. Des exemples de telles polyamines sont éthylènediamine, 1,2-
10 ou 1,3-propylènediamine, 1,2-, 1,3- ou 1,4-butylène-diamine, 1,5-pentylènediamine, 1,6-hexylènediamine, octylènediamine, dodécylène-diamine, 1,4-diamino-cyclohexane, isophoronediamine, phénylènediamine, bisphénylènediamine, éther de di- β -aminoéthyle,
15 diéthylènetriamine, triéthylènetétramine, di-(β -aminoéthoxy)- ou di-(β -aminopropoxy)-éthane. D'autres polyamines appropriées sont des polymères et des copolymères avec éventuellement des groupes amino supplémentaires dans la chaîne latérale et des
20 oligoamides avec des groupes amino terminaux. Des exemples de tels amides insaturés sont : le méthylène-bis-acrylamide, le 1,6-hexaméthylène-bis-acrylamide, le diéthylènetriamine-tris-méthacrylamide, le bis-(méthacryl-amidopropoxy)-éthane, le méthacrylate de β -
25 méthacryl-amidoéthyle, le N-[(β -hydroxyéthoxy)-éthyl]-acrylamide.

Des polyesters et des polyamides insaturés appropriés dérivent par exemple de l'acide maléique et des diols ou des diamines. L'acide maléique peut être
30 remplacé partiellement par d'autres acides dicarboxyliques. On peut les utiliser conjointement avec des comonomères à insaturation éthylénique, par exemple le styrène. Les polyesters et les polyamides peuvent dériver aussi des acides dicarboxyliques et des diols ou
35 diamines à insaturation éthylénique, notamment de ceux à longues chaînes avec par exemple de 6 à 20 atomes de

carbone. Des exemples de polyuréthannes sont ceux qui sont constitués par des diisocyanates saturés ou insaturés et de diols insaturés ou saturés.

On connaît le polybutadiène et le polyisoprène et
5 leurs copolymères. Des comonomères appropriés sont par exemple les oléfines comme l'éthylène, le propène, le butène, l'hexène, les (méth)acrylates, l'acrylonitrile, le styrène ou le chlorure de vinyle. On connaît également des polymères avec des groupes (méth)acrylate
10 dans la chaîne latérale. Il peut s'agir par exemple des produits de réaction de résines époxydes à base de novolaque avec l'acide (méth)acrylique, des homo- ou copolymères de l'alcool vinylique ou de leurs dérivés hydroxyalkylés qui sont estérifiés avec l'acide
15 (méth)acrylique, ou de homo- et copolymères de (méth)acrylates, qui sont estérifiés avec des (méth)acrylates d'hydroxyalkyles.

On peut utiliser les composés photopolymérisables seuls ou en mélanges quelconques. De préférence, on
20 utilise les mélanges de (méth)acrylates de polyols.

On peut aussi ajouter aux compositions conformes à l'invention des liants, ce qui est particulièrement approprié lorsqu'il s'agit chez les composés photopolymérisables de substances liquides ou
25 visqueuses. La quantité du liant peut être par exemple de 5 à 95, de préférence de 10 à 90, et plus particulièrement de 40 à 90 % en poids, par rapport au poids total de la matière solide. Le choix du liant est effectué en fonction du domaine d'application et des
30 caractéristiques exigées comme l'aptitude au développement dans des systèmes de solvants aqueux et organiques, l'adhésion aux substrats et la susceptibilité à l'oxygène.

Des liants appropriés sont par exemple des
35 polymères d'un poids moléculaire d'environ 5000 à 2 000 000, de préférence de 10 000 à 1 000 000. Des

exemples sont les suivants :

des homo- et copolymères d'acrylates et méthacrylates, par exemple les copolymères du méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide acrylique, les
5 poly(méthacrylates d'alkyle), les poly(acrylates d'alkyle) ; les esters et les éthers de cellulose comme l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose ; le poly(butyral de vinyle), le poly(formal de vinyle), le caoutchouc
10 cyclisé, des polyéthers comme le poly(oxyéthylène), le poly(oxypropylène), le polytétrahydrofuranne ; le polystyrène, le polycarbonate, le polyuréthane, les polyoléfines chlorées, le poly(chlorure de vinyle), les copolymères du chlorure de vinyle/chlorure de
15 vinylidène, les copolymères du chlorure de vinylidène avec l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle et l'acétate de vinyle, le poly(acétate de vinyle), le copoly(éthylène/acétate de vinyle), les polymères comme le polycaprolactame et le poly(hexaméthylène adipamide),
20 des polyesters comme le poly(téréphtalate d'éthylèneglycol) et le poly(succinate d'hexaméthylèneglycol).

On peut aussi utiliser les composés insaturés en mélange avec des constituants filmogènes non
25 photopolymérisables. Ceux-ci peuvent être par exemple des polymères à séchage physique, respectivement leurs solutions dans des solvants organiques, comme par exemple la nitrocellulose ou l'acétobutyrate de cellulose. Mais il peut aussi s'agir de résines
30 thermodurcissables, respectivement durcissables, par voie chimique, comme par exemple les polyisocyanates, les polyépoxydes ou les résines de mélamine. L'utilisation conjointe des résines thermodurcissables est importante pour l'utilisation dans des systèmes dits
35 hybrides qui sont photopolymérisés dans une première étape et réticulés dans une deuxième étape par un post-

traitement thermique.

Les mélanges photopolymérisables peuvent contenir, outre le photo-amorceur, différents additifs. Des exemples à cet effet sont des inhibiteurs thermiques qui
5 doivent empêcher une polymérisation précoce, comme par exemple l'hydroquinone, des dérivés d'hydroquinone, le p-méthoxyphénol, le β -naphtol ou des phénols à empêchement stérique comme par exemple le 2,6-di-(tert-butyl)-p-crésol. Afin d'augmenter la stabilité à l'abri
10 de la lumière, on peut utiliser par exemple des composés du cuivre comme le naphténate de cuivre, le stéarate de cuivre ou l'octate de cuivre, des composés du phosphore, comme par exemple la triphénylphosphine, la tributylphosphine, le phosphite de triéthyle, le
15 phosphite de triphényle ou le phosphite de tribenzyle, des composés d'ammonium quaternaire, comme par exemple le chlorure de tétraméthylammonium et le chlorure de triméthyl-benzylammonium, ou des dérivés de l'hydroxylamine, comme par exemple la N-diéthyl-
20 hydroxylamine. Afin d'empêcher l'accès de l'oxygène atmosphérique au cours de la polymérisation, on peut ajouter des paraffines ou des substances de type de cire qui en raison de leur absence de solubilité dans des polymères migrent au début de la polymérisation à la
25 surface et forment une couche superficielle transparente qui empêche l'accès de l'air. En tant qu'agents protecteurs contre la lumière, on peut ajouter des absorbeurs d'UV, comme par exemple du type benzotriazole-, benzophénone-, oxanilide- ou
30 hydroxyphényl-s-triazine. On peut utiliser ces composés individuellement ou en mélange avec ou sans utilisation d'amines à empêchement stérique (HALS).

Des exemples de tels absorbeurs d'UV et d'agents protecteurs contre la lumière sont :

35 1. **2-(2'-HYDROXYPHENYL)-BENZOTRIAZOLES**, comme par exemple le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-benzotriazole,

le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-
 benzotriazole, le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-
 benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthyl-
 butyl)-phényl)-benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-
 5 2'-hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole, le 2-(3'-tert-
 butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chloro-
 benzotriazole, le 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-
 hydroxyphényl)-benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-4'-
 octoxyphényl)-benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-
 10 hydroxyphényl)-benzotriazole, le 2-(3',5'-bis-(α,α -
 diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)-benzotriazole, le
 mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-
 carbonyléthyl)-phényl)-5-chloro-benzotriazole, le 2-(3'-
 tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-
 15 hydroxyphényl)-5-chloro-benzotriazole, le 2-(3'-tert-
 butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-phényl)-5-
 chloro-benzotriazole, le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-
 (2-méthoxycarbonyléthyl)-phényl)-benzotriazole, le 2-
 (3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)-
 20 phényl)-benzotriazole, le 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-
 (éthylhexyloxy)-carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-
 benzotriazole, le 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-
 méthylphényl)-benzotriazole et le 2-(3'-tert-butyl-2'-
 hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)-phényl-
 25 benzotriazole, le 2,2'-méthylène-bis-[4-(1,1,3,3-
 tétraméthylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phénol] ; le
 produit de transestérification de 2-[3'-tert-butyl-5'-
 (2-méthoxy-carbonyléthyl)-2'-hydroxy-phényl]-
 benzotriazole avec le polyéthylèneglycol 300 ; [R-
 30 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COO}(\text{CH}_2)_3]_2$ - avec R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-
 2H-benzotriazol-2-yl-phényle.

2. 2-HYDROXYBENZOPHENONES, comme par exemple les
 dérivés de 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octoxy, 4-décyloxy,
 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et
 35 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.

3. ESTERS D'ACIDES BENZOÏQUES EVENTUELLEMENT

SUBSTITUES comme par exemple le salicylate de 4-tert-butylphényle, le salicylate de phényle, le salicylate d'octylphényle, le dibenzoylrésorcinol, le bis-(4-tert-butylbenzoyl)-résorcinol, le benzoylrésorcinol, le 3,5-
 5 di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.

10 4. **ACRYLATES**, comme par exemple le α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle ou d'isooctyle, le α -carbométhoxycinnamate de méthyle, le α -cyano- β -méthyl-p-méthoxycinnamate de méthyle ou de butyle, le α -carbométhoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle et la
 15 N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.

5. **AMINES A ENCOMBREMENT STERIQUE**, comme par exemple le sébacate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis-(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le sébacate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le n-
 20 butyle-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylmalonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-
 25 pipéridyl)-hexaméthylènediamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, le nitriloacétate de tris-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), le 1,2,3,4-butane-tétraoate de tétrakis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), la 1,1'-(1,2-
 30 éthanediyl)-bis-(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthyl-pipéridine, le 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butyl-benzyl)-malonate de bis-(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), la 3-n-octyl-7,7,9,9-
 35 tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]décan-2,4-dione, le sébacate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-

tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le produit de condensation de la N,N'-bis-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-
 5 2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-éthane, le produit de condensation de la
 10 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis-(3-aminopropylamino)-éthane, la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]décane-2,4-dione, la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione, la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)-pyrrolidine-2,5-dione.

6 **DIAMIDES DE L'ACIDE OXALIQUE**, comme par exemple le 4,4'-dioctyloxyoxanilide, le 2,2'-diéthoxyoxanilide, le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, le 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, le 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, le N,N'-
 20 bis-(3-diméthylaminopropyl)-oxalamide, le 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthylloxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butylloxanilide et les mélanges des oxanilides ortho- et para-méthoxy et des
 25 oxanilides o- et p-éthoxy disubstitués.

7 **2-(2-HYDROXYPHENYL)-1,3,5-TRIAZINES**, comme par exemple la 2,4,6-tris-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxy-phényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-
 30 triazine, la 2,4-bis-(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis-(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-
 35 hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-

diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)-phényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[4-dodécyl/tridécyl-oxy-(2-hydroxypropyl)-oxy-2-hydroxyphényl]-4,6-bis-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

8 PHOSPHITES ET PHOSPHONITES, comme par exemple le phosphite de triphényle, le phosphite de diphénylalkyle, le phosphite de phényl-dialkyle, le phosphite de tris-
 10 (nonylphényle), le phosphite de trilauryle, le phosphite de trioctadécyle, le diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, le phosphite de tris-(2,4-di-tert-butylphényle), le diphosphite de diisodécylpentaérythritol, le diphosphite de bis-(2,4-di-
 15 tert-butylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis-(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis-isodécyloxy-pentaérythritol, le diphosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthyl-phényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis-(2,4,6-tri-tert-
 20 butylphényl)-pentaérythritol, le triphosphite de tristéarylsorbitol, le 4,4'-biphénylènediphosphonite de tétrakis-(2,4-di-tert-butylphényl), la 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenzo-[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, la 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-
 25 12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxa-phosphocine, le phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-méthyle, le phosphite de bis-(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-éthyle.

Pour accélérer la photopolymérisation, on peut
 30 ajouter des amines, comme par exemple la triéthanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine, le p-diméthylaminobenzoate d'éthyle ou la cétone de Michler. On peut renforcer l'effet des amines par addition de cétones aromatiques du type des
 35 benzophénones. Comme piège à oxygène, les amines que l'on peut utiliser sont par exemple les N,N-

dialkylanilines tels qu'elles sont décrites par le document de brevet EP-A-339 841.

De plus, on peut accélérer la photopolymérisation par addition de photosensibilisants, qui déplacent, respectivement élargissent la susceptibilité spectrale. Ce sont notamment des composés de carbonyles aromatiques comme par exemple les dérivés de la benzophénone, de la thioxanthone, de l'antraquinone et de la 3-acylcumarine ainsi que les 3-(aroyl-méthylène)-thiazolines, mais aussi les colorants d'éosine, de rhodanine et d'érythrosine. On peut aider le processus de durcissement plus particulièrement par exemple avec du TiO_2 , des compositions pigmentées, ainsi que par addition d'un constituant formateur de radicaux sous l'effet de la chaleur, comme par exemple un composé azoïque, tel que le 2,2'-azobis-(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) ou d'un composé peroxy comme par exemple l'hydroperoxyde ou le peroxycarbonate, par exemple l'hydroperoxyde de t-butyle, comme par exemple décrit par le document de brevet EP-A-245 639.

Les compositions conformes à l'invention peuvent aussi contenir un colorant photoréductible comme par exemple des colorants de xanthène, de benzoxanthène, de benzothioxanthène, de thiazine, de pyronine, de porphyrine ou d'acridine, et/ou un composé de trihalogénométhyle clivable par du rayonnement. Des compositions analogues sont décrites par exemple par le document de brevet EP-A-445 624.

D'autres additifs usuels sont - en fonction de l'application respective - des azurants optiques, des charges, des pigments, des colorants, des agents mouillants et des adjuvants égalisants. Pour durcir des revêtements épais et pigmentés, il convient d'ajouter des microbilles de verre ou des fibres de verre pulvérisées comme décrites par exemple par le brevet US-A-5 013 768.

L'objet de l'invention est aussi des compositions contenant comme constituant (a) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique dissous ou émulsionné dans l'eau.

5 De telles dispersions aqueuses de prépolymères durcissables par du rayonnement sont disponibles dans le commerce en grand nombre de variations. Sous ce vocable, on entend une dispersion constituée d'eau et d'au moins un prépolymère dispersé dedans. La concentration en eau
10 dans ces systèmes est par exemple de 5 à 80, plus particulièrement de 30 à 60 % en poids. Le prépolymère, respectivement le mélange de prépolymères durcissables par du rayonnement est contenu par exemple à des concentrations de 95 à 20, plus particulièrement de 30 à
15 40 % en poids. Dans ces compositions, la somme des pourcentages cités pour l'eau et le prépolymère est chaque fois de 100, en y comptant les adjuvants et les additifs, à des quantités différentes, en fonction du domaine d'application.

20 Dans le cas de prépolymères durcissables par du rayonnement, dispersés dans l'eau, souvent aussi des prépolymères filmogènes dissous, il s'agit de dispersions aqueuses de prépolymères connus en soi, à insaturation éthylénique, mono- ou polyfonctionnels,
25 amorçables par des radicaux libres, qui présentent une teneur par exemple de 0,01 à 1,0 mole de doubles liaisons polymérisables pour 100 g de prépolymère, ainsi qu'un poids moléculaire moyen par exemple d'au moins 400, plus particulièrement de 500 à 10 000. Cependant,
30 chaque fois selon l'application, on considère aussi des prépolymères avec des poids moléculaires plus élevés. On utilise par exemple des polyesters contenant des doubles liaisons C-C polymérisables ayant un indice d'acide de 10 au maximum, des polyéthers contenant des doubles
35 liaisons C-C polymérisables, des produits de réaction contenant des groupes hydroxyle à partir d'un

polyépoxyde contenant au moins deux groupes époxyde par molécule avec au moins un acide carboxylique à insaturation éthylénique en α, β , des polyuréthannes- (méth)acrylates ainsi que des polymères acryliques
5 contenant des radicaux acryle à insaturation éthylénique en α, β , tels qu'ils sont décrits par le document de brevet EP-A-12 339. On peut également utiliser des mélanges de ces prépolymères. En outre, on prend en compte également des prépolymères polymérisables décrits
10 par le document de brevet EP-A-33 896, où il s'agit des produits d'addition du thioéther sur des prépolymères polymérisables ayant un poids moléculaire moyen d'au moins 600, une teneur en groupes carboxyles de 0,2 à 15 % et une teneur en doubles liaisons C-C
15 polymérisables de 0,01 à 0,8 mole pour 100 g de prépolymère. D'autres dispersions aqueuses appropriées à base de polymères de (méth)acrylates d'alkyle spéciaux sont décrites par le document de brevet EP-A-41 125, des prépolymères appropriés d'uréthane-acrylates
20 durcissables par du rayonnement dispersables dans l'eau sont à consulter dans le document de brevet DE-A-29 36 039.

Comme d'autres additifs, ces dispersions aqueuses de prépolymères durcissables par du rayonnement peuvent
25 contenir des adjuvants de dispersion, des émulsifiants, des anti-oxydants, des stabilisants à la lumière, des colorants, des pigments, des charges, par exemple le talc, le plâtre, l'acide silicique, le rutile, la suie, l'oxyde de zinc, des oxydes de fer, des accélérateurs de
30 réaction, des agents égalisants, des agents lubrifiants, des agents mouillants, des épaississants, des agents de matiture, des agents anti-mousse et d'autres adjuvants usuels utilisés dans la technologie de vernis. Comme adjuvants de dispersion, on peut considérer des composés
35 organiques de haut poids moléculaire, solubles dans l'eau, comportant des groupes polaires, comme par

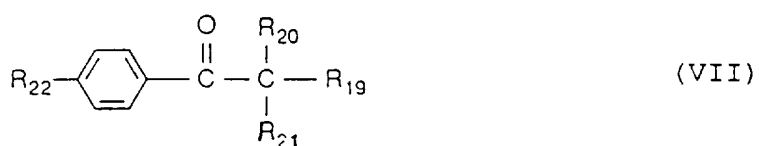
exemple les poly(alcools de vinyle), la polyvinylpyrrolidone ou des éthers de cellulose. Comme émulsifiants, on peut utiliser des émulsifiants non ioniques, éventuellement aussi ioniques.

5 Dans des cas déterminés, il peut être avantageux d'utiliser des mélanges de deux ou plusieurs photo-amorceurs conformes à l'invention. Bien entendu, on peut aussi utiliser des mélanges avec des photo-amorceurs connus, par exemple des mélanges avec la benzophénone,
 10 des dérivés de l'acétophénone, comme par exemple les α -hydroxycycloalkylphénylcétones, les dialcoxy-acétophénones, les α -hydroxy- ou α -aminoacétophénones, les 4-aroyle-1,3-dioxolanes, les éthers alkyliques de la benzoïne et les cétals de benzile, les oxydes de
 15 monoacylphosphines, oxydes de bisacylphosphines ou les titanocènes.

Dans le cas de l'utilisation des photo-amorceurs conformes à l'invention dans des systèmes hybrides, on utilise de plus des durcisseurs radicalaires conformes à
 20 l'invention, des photo-amorceurs cationiques, comme par exemple le peroxyde de benzoyle, des sels aromatiques de sulfonium ou d'iodonium ou des sels complexes ferreux(II)-cyclopentadiényle-arène.

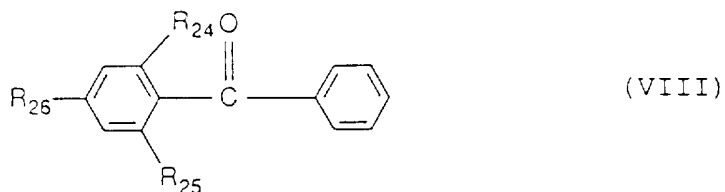
Les compositions photopolymérisables contiennent
 25 le photo-amorceur ou le mélange de photo-amorceurs (b), de façon appropriée à une quantité de 0,05 à 15 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids par rapport à la composition.

L'objet de l'invention est également des
 30 compositions dans lesquelles les photo-amorceurs supplémentaires sont des composés de formule (VII)



ou (VIII)

5



ou des mélanges de composés de formules (VII) et (VIII) dans lesquels R_{19} et R_{20} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_6 , phényle, alcoxy en C_1-C_{16} ou $-O(CH_2CH_2O)_q$ (alkyle en C_1-C_{16}) dans laquelle q va de 1 à 20, ou R_{19} et R_{20} , ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, forment un cycle cyclohexyle,

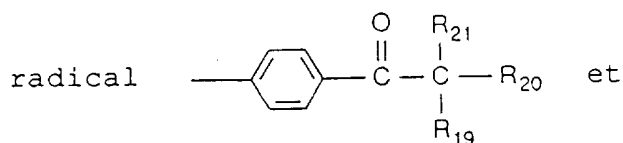
R_{21} représente hydroxyle, alcoxy en C_1-C_{16} ou $-O(CH_2CH_2O)_q$ (alkyle en C_1-C_{16}), R_{20} , R_{21} et R_{22} ne représentant pas tous simultanément alcoxy en C_1-C_{16} ou $-O(CH_2CH_2O)_q$ (alkyle en C_1-C_{16}),

R_{22} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} , $-OCH_2CH_2-OR_{23}$,

20

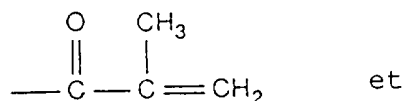
un groupe $CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}$ ou un groupe $\left[CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{A}{|}}{C}} \right]_l$, où l représente une valeur de 2 à 10 et A représente le

25



R_{23} représente hydrogène, $-\overset{\overset{O}{||}}{C}-CH=CH_2$ ou

30



R_{24} , R_{25} et R_{26} , indépendamment l'un de l'autre, représentent hydrogène ou méthyle.

R_{22} , en tant qu'alkyle en C_1-C_{18} , R_{20} et R_{21} en tant qu'alkyle en C_1-C_6 peuvent avoir les mêmes significations comme décrit pour R_1 jusqu'au nombre

35

respectif d'atomes de carbone.

R_{22} , en tant qu'alcoxy en C_1-C_{18} , représente par exemple alcoxy ramifié ou non ramifié, comme par exemple méthoxy, éthoxy, n-propyloxy, iso-propyloxy, n-butyloxy, 5 iso-butyloxy, sec-butyloxy, tert-butyloxy, pentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, 2,4,4-triméthyl-pent-1-yloxy, 2-éthylhexyloxy, nonyloxy, décyloxy, dodécyloxy ou octadécyloxy.

10 R_{19} , R_{20} et R_{21} , en tant qu'alcoxy en C_1-C_{16} , peuvent avoir la même signification comme décrit pour R_{22} jusqu'au nombre correspondant d'atomes de carbone, ils sont de préférence décyloxy, méthoxy et éthoxy, plus particulièrement méthoxy et éthoxy.

Le radical $-O(CH_2CH_2O)_q$ (alkyle en C_1-C_{16}) 15 représente de 1 à 20 motifs d'oxyde d'éthylène successifs, dont la chaîne est terminée par un alkyle en C_1-C_{16} . De préférence, q va de 1 à 10, par exemple de 1 à 8, plus particulièrement de 1 à 6. De préférence, la chaîne de motifs d'oxyde d'éthylène se termine par un 20 alkyle en C_1-C_{10} , par exemple en C_1-C_8 , plus particulièrement en C_1-C_4 .

On préfère des compositions dans lesquelles dans la formule (VII) R_{20} et R_{21} , indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C_1-C_6 ou, ensemble avec 25 l'atome de carbone auquel ils sont liés, ils forment un cycle cyclohexyle et R_{19} représente hydroxy.

D'autres compositions préférées sont celles dans lesquelles le taux en composés de formule (I) dans le mélange avec des composés de formules (VII) et/ou (VIII) 30 est de 5 à 95 %, de préférence de 5 à 50 %.

Des compositions dans lesquelles R_{20} et R_{21} dans les composés de formule (VII) sont identiques et représentent méthyle, et R_{19} représente hydroxy ou i-propoxy sont également importantes.

35 De même, on préfère des compositions contenant des composés de formule (I) et un mélange de composés de

formule (VIII) dans lequel les composés de formule (VIII) avec R_{25} et R_{26} étant hydrogène et R_{24} étant méthyle sont contenus à 20 %, et des composés de formule (VIII) avec R_{25} , R_{24} et R_{26} étant méthyle, sont contenus
5 à 80 %.

Avant tout, intéressantes sont des compositions décrites ci-dessus qui contiennent des mélanges de photo-amorceurs de formules (I), (VII) et/ou (VIII) et sont liquides à la température ambiante.

10 On connaît généralement la préparation des composés de formules (VII) et (VIII) et une partie des composés est disponible dans le commerce. La préparation des composés oligomères de formule (VII) est décrite par exemple par EP-A-0 161 463. On peut consulter une
15 description de la préparation des composés de formule (VIII) par exemple dans le document de brevet EP-A-209 831.

On peut utiliser les compositions photopolymérisables pour différentes applications, par
20 exemple comme encres d'impression, comme vernis transparent, et comme vernis blanc, par exemple pour le bois ou le métal, comme enduit, entre autres pour le papier, le bois, le métal ou les matières plastiques, comme enduit durcissable à la lumière du jour pour le
25 marquage de bâtiments et de chaussées, pour des procédés de reproduction photographique, pour des matières d'enregistrement holographique, pour des procédés d'enregistrement d'images ou pour la préparation de plaques d'imprimerie que l'on peut développer à l'aide
30 de solvants organiques ou de solutions aqueuses alcalines pour la préparation de masques pour la sérigraphie, des masses de plombages dentaires, comme adhésifs, comme adhésifs sensibles à la pression, comme résines de laminage, comme résists de photogravure ou
35 permanents et comme masques d'arrêt de brasage pour des circuits électroniques, pour la préparation d'objets

tridimensionnels par durcissement en masse (durcissement par des rayons UV dans des formes transparentes) ou en utilisant le procédé de stéréolithographie tel qu'il est décrit par exemple par le brevet US n° 4.575.330, pour
5 la préparation de matériaux composites (par exemple de polyesters styréniques, qui peuvent éventuellement contenir des fibres de verre et d'autres adjuvants) et autres masses à couche épaisse pour des placages ou scellements de composants électroniques ou comme
10 revêtements de fibres optiques.

On peut utiliser les composés conformes à l'invention de plus comme amorceurs pour des procédés de polymérisation en émulsion, comme amorceurs d'une polymérisation pour la fixation des états ordonnés de
15 mono- et oligomères cristaux liquides, comme amorceurs pour la fixation de colorants aux matières organiques ainsi que pour le durcissement des vernis en poudre.

On utilise souvent dans les vernis des mélanges de prépolymères avec des monomères à insaturation multiple
20 qui contiennent en outre encore un monomère à simple insaturation. À cet effet, le prépolymère est primordial pour la détermination des propriétés de la pellicule de vernis, l'homme de métier peut influencer par la variation du prépolymère les caractéristiques de la
25 pellicule durcie. Le monomère à insaturation multiple fonctionne comme agent réticulant qui rend insoluble la pellicule de vernis. Le monomère à insaturation simple fonctionne comme diluant réactif à l'aide duquel on réduit la viscosité, sans utilisation d'un solvant.

30 On utilise les résines polyester insaturées le plus souvent dans des systèmes à deux composants conjointement avec le monomère à simple insaturation, de préférence avec le styrène. Pour des photoresists, on utilise souvent des systèmes monocomposants spécifiques,
35 comme par exemple les polymaléinimides, les polychalcones ou les polyimides, comme ils sont décrits

par exemple par le document de brevet DE-OS 2 308 830.

De plus, on peut utiliser les composés conformes à l'invention et leurs mélanges comme photo-amorceurs radicalaires ou systèmes photo-amorceurs pour vernis en
5 poudre durcissables par du rayonnement. Les vernis en poudre peuvent être basés sur des résines solides et des monomères contenant des doubles liaisons réactives, comme par exemple des maléates, les éthers vinyliques, les acrylates, les acrylamides et leurs mélanges. On
10 peut préparer une formulation d'un vernis en poudre durcissable par des rayons UV par voie radicalaire, par mélange de résines polyester insaturées avec des acrylamides solides (par exemple méthylacrylamido-glycolate de méthyle) et un photo-amorceur radicalaire
15 conforme à l'invention comme par exemple décrit par la communication "Radiation Curing of Powder Coating", Conference Proceeding, Radtech Europe 1993 de M. Wittig et Th. Gohmann. On peut également préparer la formulation de vernis pulvérulents durcissables par des
20 rayons UV par voie radicalaire par mélange de résines polyester insaturées avec des acrylates, méthacrylates ou éthers vinyliques solides et un photo-amorceur conforme à l'invention (ou encore mélange de photo-amorceurs). Les vernis en poudre peuvent aussi contenir
25 des liants, comme ils sont décrits par exemple par les documents de brevet DE-A-42 28 514 ou EP-A-636 669. Les vernis en poudre durcissables par des rayons UV peuvent aussi contenir des pigments blancs ou colorés. Ainsi, par exemple, on peut utiliser de préférence le rutile-
30 dioxyde de titane jusqu'à une concentration de 50 % en poids, afin d'obtenir un vernis en poudre durci ayant un bon pouvoir couvrant. Le procédé comprend normalement l'application par pulvérisation électrostatique ou tribostatique de la poudre sur le substrat, comme par
35 exemple le métal ou le bois, la fusion de la poudre par chauffage et ensuite, après qu'une pellicule lisse se

soit formée, par durcissement du revêtement par la lumière ultraviolette et/ou par la lumière dans le domaine du visible, par exemple par des lampes à vapeur de mercure à pression moyenne, par des lampes à halogénure de métal ou des lampes à xénon. Un avantage particulier des vernis en poudre durcissables par du rayonnement par rapport aux vernis en poudre thermodurcissables réside dans le fait que l'on peut prolonger à volonté le temps d'écoulement après la fusion des particules en poudre afin de garantir la formation d'un revêtement lisse à haute brillance. Contrairement aux systèmes thermodurcissables, on peut formuler les vernis pulvérulents durcissables par du rayonnement sans l'effet indésirable du raccourcissement de la durée de vie de façon telle, qu'ils fondent à de basses températures. Pour cette raison, ils sont aussi appropriés comme revêtements de substrats sensibles à la chaleur, comme par exemple le bois ou les matières plastiques. Les formulations de vernis en poudre peuvent contenir outre le photo-amorceur conforme à l'invention également des absorbeurs d'UV. Des exemples correspondants sont précités aux points 1 à 8.

Les compositions photodurcissables conformes à l'invention sont appropriées par exemple comme enduits de substrats de toutes sortes, par exemple le bois, des matières textiles, le papier, la céramique, le verre, des matières plastiques comme le polyester, le poly(téréphtalate d'éthylène), des polyoléfines ou l'acétate de cellulose, notamment sous forme de pellicules, ainsi que des métaux comme Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg ou Co et GaAs, Si ou SiO₂ sur la surface desquels on doit appliquer une couche de protection ou une image par exposition à la lumière selon un modèle.

On peut effectuer l'enduction des substrats par application d'une composition liquide, d'une solution ou d'une suspension sur le substrat. On peut choisir le

solvant et la concentration principalement en fonction du type de la composition et le procédé d'enduction utilisé. Le solvant doit être inerte, c'est-à-dire qu'il ne doit pas provoquer de réaction chimique avec les
5 constituants et on doit pouvoir l'éliminer de l'enduit au cours du séchage. Des solvants appropriés sont par exemple des cétones, des éthers et des esters comme la méthyléthylcétone, l'isobutylméthylcétone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la N-méthyl-
10 pyrrolidone, le dioxane, le tétrahydrofuranne, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1,2-diméthoxyéthane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle et le 3-éthoxy-propionate d'éthyle.

15 On applique la solution à l'aide de procédés d'enduction connus, de façon régulière, sur un substrat, par exemple au jet, par immersion, à la racle, par coulée en rideau, au pinceau, par pulvérisation, spécialement par pulvérisation électrostatique et au
20 rouleaux inversés. Il est aussi possible de déposer la couche sensible à la lumière sur un support flexible temporaire, puis revêtir le substrat final par exemple un circuit imprimé plaqué de cuivre, par transfert de couche par laminage.

25 La quantité d'application (épaisseur de couche) et le type du substrat (porteur de couche) dépendent du domaine d'application désiré. L'intervalle des épaisseurs de couches comprend en règle générale des valeurs d'environ 0,1 μm à plus de 10 μm .

30 Les compositions conformes à l'invention sensibles aux radiations sont utilisées comme resists négatifs qui présentent une sensibilité à la lumière très élevée et que l'on peut développer sans qu'ils gonflent dans des milieux aqueux alcalins. Elles sont appropriées comme
35 photoresists pour l'électronique (galvanoresist, resist de photogravure, resist d'arrêt de brasage) pour la

préparation de clichés d'imprimerie, comme des planches
offset ou des pochoirs pour la sérigraphie, pour
l'utilisation dans la gravure à l'eau-forte des profilés
ou pour l'utilisation comme microresists dans la
5 préparation de circuits de commutation intégrés. Par
conséquent, les supports de couches potentiels sont
différents ainsi que les conditions de traitement des
substrats revêtus.

Pour l'enregistrement photographique des
10 informations, on utilise par exemple des feuilles de
polyester, l'acétate de cellulose ou des papiers
plastifiés ; pour des planches d'impression offset en
aluminium spécialement traité, pour la préparation de
circuits imprimés de laminés plaqués de cuivre et pour
15 la préparation de circuits de commutation intégrés des
pastilles de silicium. Les épaisseurs de couches pour
des matières photographiques et les clichés d'imprimerie
offset sont en règle générale d'environ 0,5 μm à 10 μm ,
pour des circuits imprimés de 0,4 μm à environ 2 μm .

20 Après l'enduction des substrats, en règle générale
on élimine le solvant par séchage et il en résulte une
couche du photoresist sur le substrat.

Le vocable exposition "selon l'image" renferme
aussi bien l'exposition à travers un photomasque qui
25 comporte un dessin prédéterminé, par exemple un
diapositif, l'exposition par un rayon laser, qui peut
être par exemple piloté par ordinateur sur la surface du
substrat revêtu et aussi une image produite de cette
façon, ainsi que l'irradiation par des faisceaux
30 d'électrons pilotés par ordinateur.

Après exposition selon l'image de la matière et
avant développement, il peut être avantageux d'effectuer
un traitement thermique de courte durée. Ce faisant
seulement les parties exposées seront durcies par la
35 chaleur. Les températures utilisées se trouvent en règle
générale dans l'intervalle de 50 à 150°C, de préférence

de 80 à 130°C ; la durée du traitement thermique est en règle générale comprise entre 0,25 et 10 minutes.

De plus, on peut utiliser la composition photodurcissable dans un procédé pour la préparation de
5 clichés d'impression ou de photoresists, comme par exemple décrits par le document de brevet DE-A-4013358. Dans ce procédé, on expose la composition pendant un bref délai à la lumière dans le domaine du visible ayant une longueur d'onde d'au moins 400 nm, sans masque,
10 avant, pendant ou après irradiation selon l'image.

Après l'exposition et éventuellement le traitement thermique, on élimine les endroits non exposés du photoresist de façon connue en soi à l'aide d'un développeur.

15 Les compositions conformes à l'invention, comme nous l'avons déjà dit, peuvent être développées en milieu alcalin-aqueux. Des solutions alcalines-aqueuses de développeur appropriées sont plus particulièrement des solutions d'hydroxydes de tétraalkylammonium ou de
20 silicates, de phosphates, d'hydroxydes et de carbonates de métaux alcalins. Éventuellement, on peut ajouter à ces solutions des quantités encore faibles d'agents mouillants et/ou de solvants organiques. Des solvants organiques typiques que l'on peut ajouter en petite
25 quantité aux liquides développeurs sont par exemple la cyclohexanone, le 2-éthoxyéthanol, le toluène, l'acétone ainsi que des mélanges de ces solvants.

Le photodurcissement a une très grande importance pour les encres d'imprimerie car la durée de séchage du
30 liant est un facteur primordial pour la vitesse de production des produits graphiques et doit être de l'ordre de grandeur de quelques fractions de seconde. Notamment dans le domaine de la sérigraphie, les couleurs durcissables par de la lumière UV ont une
35 grande importance.

Les mélanges conformes à l'invention conviennent aussi parfaitement, comme nous l'avons déjà dit, à la préparation de clichés d'imprimerie. À cet effet, on utilise par exemple des mélanges de polyamides linéaires
5 solubles ou du caoutchouc styrène/butadiène ou encore styrène/isoprène, de polyacrylates ou de poly(méthacrylates de méthyle) avec des groupes carboxy, des poly(alcools de vinyle) ou des uréthane-acrylates avec des monomères photopolymérisables, par exemple des
10 amides acryliques ou encore méthacryliques ou des esters acryliques ou encore méthacryliques et un photo-amorceur. Des pellicules et des clichés préparés à partir de ces systèmes (par voie humide ou sèche) sont exposées à travers le négatif (ou le positif) du modèle
15 d'impression et ensuite les parties non durcies sont éluées à l'aide d'un solvant approprié.

Un autre domaine d'application du photodurcissement est le revêtement de métaux, par exemple dans le laquage de tôles et de tubes, de boîtes
20 et de capsules de bouteilles ainsi que le photodurcissement des revêtements en matières plastiques, par exemple des revêtements de sol ou de murs à base de PVC.

Des exemples de photodurcissement des revêtements
25 de papier sont le laquage incolore des étiquettes, des pochettes de disques de musique et des couvertures de livres.

Également intéressante est l'utilisation des composés conformes à l'invention pour le durcissement de
30 préformés en masses composites. La masse composite est constituée d'une matière de matrice autoportante, par exemple d'un tissu de fibres de verre ou aussi par exemple de fibres végétales [cf. K. P. Mieck und T. Reussmann dans Kunststoffe 85 (1995), 366-370], que
35 l'on imprègne de la formulation photodurcissable. Des préformés en matières composites préparés à l'aide des

composés conformes à l'invention atteignent une résistance et une stabilité mécaniques élevées. On peut aussi utiliser les composés conformes à l'invention comme photodurcisseurs dans des matières de moulage, d'imprégnation et de revêtement telles qu'elles sont décrites par exemple par le document de brevet EP-A-7086. De telles masses sont par exemple des résines à couches fines sur lesquelles on pose des exigences élevées en ce qui concerne l'activité de durcissement et la résistance au jaunissement, des masses de moulage renforcées de fibres, comme par exemple des planches lumineuses planes ondulées en long ou de travers. Des procédés pour la préparation de telles masses de moulage comme par exemple le procédé d'enduction à la main, le procédé de projection des fibres, le procédé au jet ou d'enroulement, sont décrits par exemple par P. H. Selden in "Glasfaserverstärkte Kunststoffe", page 610, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1967. Des objets d'utilisation que l'on peut préparer par exemple à l'aide de ces procédés sont des bateaux, des plaques de particules ou des lamellés-collés revêtus des deux côtés de matières plastiques renforcées de fibres de verre, des tuyaux, des récipients, etc. D'autres exemples d'utilisation de masses de moulage, d'imprégnation et de revêtement sont des couches fines de résine UP pour des masses de moulage contenant des fibres de verre, par exemple des plaques ondulées et des stratifiés de papier. Les stratifiés peuvent se baser aussi sur des résines d'urée ou de mélamine. On prépare la couche fine avant la préparation du stratifié sur un support (par exemple sur une feuille). On peut utiliser les compositions photodurcissables conformes à l'invention également pour des résines à couler ou pour encastrier des objets, par exemple des composants électroniques, etc. Pour le durcissement, on utilise des lampes à vapeur de mercure à pression moyenne comme on les

utilise habituellement dans le domaine du durcissement à l'aide de rayons UV. Mais un intérêt particulier représentent aussi des lampes intenses, par exemple de type TL40W/03 ou TL40W/05. L'intensité de ces lampes
5 correspond à peu près à la lumière du soleil. On peut aussi utiliser la lumière du soleil directe pour le durcissement. Un autre avantage réside dans le fait qu'on peut enlever la matière composite de la source de lumière dans un état plastique à peine durci et qu'on
10 peut la déformer. Ensuite, on effectue le durcissement complet.

Importante est aussi l'utilisation des compositions photodurcissables pour le procédé de reproduction d'images et pour la préparation optique des
15 supports d'informations. À cet effet, comme nous l'avons déjà décrit ci-dessus, on irradie la couche appliquée sur le support (par voie humide ou sèche) à travers un photomasque avec de la lumière UV ou la lumière dans le domaine du visible et on élimine les endroits non
20 exposés à la lumière de la couche par traitement avec un solvant (= développateur). L'application de la couche photodurcissable peut être effectuée aussi à l'aide d'un procédé d'électrodéposition sur le métal. Les endroits exposés au rayonnement sont polymérisés par réticulation
25 et, de ce fait, insolubles et restent sur le support. Par une coloration correspondante, il se forme des images visibles. Si le support est une couche métallisée, on peut éliminer le métal des endroits non exposés par décapage après exposition et développement,
30 ou on peut renforcer ladite couche par galvanisation. De cette façon, on peut préparer des circuits électroniques imprimés et des photoresists.

La sensibilité à la lumière des compositions conformes à l'invention couvre en règle générale le
35 domaine des rayons UV (environ 200 nm) jusqu'à environ 600 nm et s'étend ainsi sur un très vaste domaine. Par

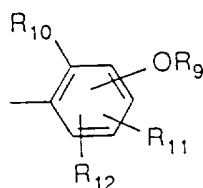
exemple, la lumière du soleil ou la lumière provenant de sources artificielles contiennent des rayons appropriés. En tant que sources de lumière, on peut donc utiliser un très grand nombre de différents types. Il s'agit aussi
5 bien des sources ponctuelles que des émetteurs à grande surface (tapis lumineux). Des exemples en sont : des lampes à arc de carbone, des lampes à arc de xénon, des émetteurs de lumière à vapeur de mercure basse pression, moyenne pression et haute pression, éventuellement dotés
10 d'halogénures de métaux (lampe à l'halogénure de métal), des lampes aux vapeurs métalliques excitées aux micro-ondes, des lampes Excimer, des tubes fluorescents superactiniques, des tubes fluorescents, des lampes à incandescence à argon, des lampes flash d'électrons, des
15 projecteurs d'ambiance photographiques, des faisceaux d'électrons et des rayons X fabriqués à l'aide de synchrotrons ou de plasma laser. La distance entre la lampe et le substrat à exposer conformément à l'invention peut varier chaque fois en fonction de
20 l'application prévue et du type, respectivement de l'intensité de lampe, par exemple elle peut être comprise entre 2 cm et 150 cm. Plus spécialement appropriées sont des sources de lumière laser, par exemple des Excimer-Laser, comme Krypton-F-Laser, pour
25 une exposition à 240 nm. La sensibilité élevée des matières conformes à l'invention est alors très avantageuse. Selon cette méthode, on peut préparer des circuits imprimés pour l'industrie électronique, des clichés d'impression offset lithographiques ou des
30 clichés d'impression à relief ainsi que des matières d'enregistrement photographique.

Sous le vocable lumière du jour, respectivement source de lumière équivalent à la lumière du jour, on doit entendre un rayonnement d'une longueur d'onde de
35 300 à 500 nm. Pour le durcissement, on doit disposer plus particulièrement d'un rayonnement d'une longueur

d'onde de 400 à 450 nm. Contrairement au durcissement par des rayons UV usuels, avec un rayonnement de haute intensité dans le durcissement à la lumière du jour on obtient le durcissement suite à l'effet de rayons de
5 plus faible intensité pendant une durée plus longue. De tels rayons sont par exemple les rayons du soleil ainsi que des sources de lumière équivalant à la lumière du jour. La lumière du soleil diffère de la lumière des sources de rayonnement artificiel que l'on utilise
10 habituellement pour le durcissement par des rayons UV dans sa composition spectrale et dans son intensité. Les caractéristiques d'absorption et les propriétés de formation de radicaux des oxydes de bisacylphosphine conformes à l'invention sont appropriées plus
15 particulièrement à exploiter la lumière du soleil comme source de rayonnement naturel pour le durcissement.

Les oxydes de bisacylphosphine conformes à l'invention donnent en l'espace de 1 à 30 minutes, plus particulièrement de 1 à 15 minutes, des surfaces hors
20 touche au cours de l'illumination avec de la lumière du jour, respectivement avec des sources de lumière équivalentes. Les intensités d'irradiation du rayonnement utilisables pour le durcissement se trouvent alors dans l'intervalle de 25 à 35 W/cm². Sous le
25 vocable source de lumière artificielle équivalant à la lumière du jour tel que l'on peut utiliser pour le durcissement des composés conformes à l'invention, on doit entendre des émetteurs de faible intensité comme par exemple certaines lampes à substance lumineuse par
30 exemple TL03, TL05 ou TL09 des lampes spéciales à substance lumineuse de Philips.

L'objet de la présente invention est donc aussi l'utilisation des composés de formule I dans laquelle R₃ représente un groupe de formule IIb



(IIIb)

dans laquelle

- 5 R₉ représente alkyle en C₁-C₁₂, alkyle en C₂-C₁₂ qui peut être interrompu par O, alkyle en C₁-C₄ qui est substitué par alcénoxy en C₃-C₈, cyclopentyle, cyclohexyle, phényle non substitué ou substitué par 1 à 4 alkyles en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄, benzyle non substitué ou
- 10 substitué sur le cycle phényle par 1 à 4 alkyles en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄, ou représente alcényle en C₃-C₈, ou R₉ représente un radical de formule IV ou V, X représente alkylène en C₁-C₁₂ non substitué ou substitué par -OR₁₃, xylylène, alcénylène en C₄-C₈ ou
- 15 alkylène en C₃-C₁₈ interrompu par O, R₁₀ représente alkyle en C₁-C₁₂, phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C₃-C₈ ou alkyle en C₃-C₁₈ interrompu par O, ou R₉ et R₁₀ dans la formule IIIb, ensemble, représentent
- 20 -CH₂CH₂-, R₁₁ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₁₂, phényl, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C₃-C₈ ou alkyle en C₃-C₁₈ interrompu par O, ou -OR₉, et R₁₃ représente alkyle en C₁-C₄, pour le durcissement de
- 25 composés à insaturation éthylénique par la lumière du jour ou bien par des sources de lumière équivalentes, ainsi qu'un procédé pour le durcissement des composés polymérisables à insaturation éthylénique, caractérisé en ce qu'on ajoute à ceux-ci au moins un photo-amorceur
- 30 de formule I comme défini ci-dessus et on irradie par la lumière du jour respectivement par des sources de lumière équivalentes.

L'objet de l'invention est également l'utilisation des composés de formule I pour le durcissement de

35 profilés en matières composites, ainsi qu'un procédé pour le durcissement de préformés en matières composites

avec les composés de formule I définis ci-dessus.

L'objet de l'invention est aussi l'utilisation des compositions conformes à l'invention pour la préparation d'enduits, plus particulièrement de vernis blanc pour
5 les enduits du bois et de métal, ou des vernis transparents, pour la préparation de vernis pigmentés, pour la préparation de dispersions aqueuses limpides ou pigmentées, pour la préparation de vernis en poudre, pour la préparation d'encres d'imprimerie, pour la
10 préparation d'objets tridimensionnels par durcissement en masse ou pour la stéréolithographie, pour la préparation de masses de plombage de dents, pour la préparation de matériaux composites, pour la préparation de clichés d'imprimerie, pour la préparation de pochoirs
15 de sérigraphie, pour la préparation de photoresists pour les circuits de commutation électroniques imprimés, pour la préparation d'adhésifs, comme revêtements de fibres optiques ou aussi enduits ou scellements de composants électroniques.

20 L'objet de l'invention est aussi un procédé pour la photopolymérisation des composés ayant des doubles liaisons à insaturation éthylénique, caractérisé en ce qu'on irradie comme décrit ci-dessus les compositions par une lumière dans le domaine de 200 à 600 nm.

25 Conformément à l'invention, on utilise ce procédé aussi pour la préparation d'enduits, plus particulièrement de vernis blancs pour l'enduction du bois et de métaux ou des vernis transparents, pour la préparation d'enduits durcissables à la lumière du jour
30 pour l'enduction de bâtiments et pour le marquage de chaussées, pour la préparation de matériaux composites, pour la préparation de clichés d'imprimerie, pour la préparation de pochoirs de sérigraphie, pour la préparation de photoresists pour circuits électroniques
35 imprimés, pour la préparation d'adhésifs, pour la préparation de revêtements de fibres optiques, pour la

préparation d'enduits ou de scellements de composants électroniques ainsi que pour la méthode de durcissement en masse ou la stéréolithographie.

Également l'objet de la présente invention est un
5 substrat enduit qui est revêtu sur au moins l'une des surfaces d'une composition durcie comme décrit ci-dessus, ainsi qu'un procédé pour la préparation photographique de reproductions en relief, dans lequel on expose à la lumière un substrat stratifié selon un
10 modèle et ensuite on élimine les endroits non exposés à l'aide d'un solvant.

Les composés conformes à l'invention présentent une bonne stabilité à l'hydrolyse. Un autre avantage réside dans le fait qu'ils se dissolvent très bien dans
15 des mélanges à polymériser et qu'ils ne présentent qu'une très faible volatilité. Les valeurs de jaunissement des compositions durcies avec les composés conformes à l'invention sont faibles et on obtient des surfaces avec de bonnes valeurs de brillance. Les
20 composés conformes à l'invention conviennent très bien également au durcissement de couches pigmentées plus épaisses. À l'aide de composés conformes à l'invention, on peut durcir par exemple des couches dont l'épaisseur va jusqu'à 300 μm . Les épaisseurs de couches
25 durcissables au maximum dépendent de la teneur en TiO_2 . Par exemple, on peut utiliser des teneurs en TiO_2 allant jusqu'à 50 %.

Les composés conformes à l'invention en tant que tels ont une couleur faiblement jaune et sont
30 particulièrement appropriés à être utilisés comme amorceurs. En outre, les composés conformes à l'invention blanchissent particulièrement vite lors de l'irradiation, ce qui favorise leur utilisation en tant qu'amorceurs plus particulièrement dans les compositions
35 polymérisables qui ne doivent pas présenter de couleur jaune.

Par les exemples ci-après on explique l'invention plus en détail. Les indications en parties ou en pourcentages sont, ainsi que dans la description et dans les revendications, relatifs au poids, sauf si indication contraire.

Si, pour la désignation des résidus alkyle comportant plus de 3 atomes de carbone, on n'indique pas des isomères spéciaux, il s'agit chaque fois de n-isomères.

10

I) PREPARATION DES PRODUITS DE DEPART

A) BROMATION DES COMPOSES AROMATIQUES

EXEMPLE 1A

On dissout 80 g de 1,3-dibutoxybenzène (0,36 mole) à la température ambiante dans 100 ml de tétrachlorocarbène. On y introduit progressivement 64,25 g de N-bromosuccinimide (0,36 mole) en l'espace de 30 minutes de façon telle qu'on puisse maintenir la température comprise entre 20°C et 30°C. Après avoir terminé l'addition, on continue à agiter pendant une heure à la température ambiante. On filtre le mélange réactionnel sur du kieselgur et on élimine complètement le solvant par évaporation. On fractionne le produit brut (110 g) dans une colonne de Vigreux d'une longueur de 10 cm à 10^{-1} mbar. On obtient 65 g de 1-bromo-2,4-dibutoxybenzène ayant un point d'ébullition de 112°C à 10^{-1} mbar sous forme d'huile jaunâtre avec un rendement de 60 %.

30 EXEMPLES 2A A 18A

On prépare les composés des Exemples 2a à 18a selon la même méthode que celle décrite à l'Exemple 1a.

Les composés et leur point d'ébullition sont rassemblés dans le tableau 1.

35

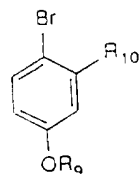
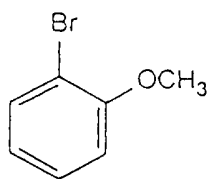


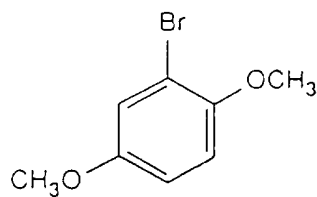
TABLEAU 1

Ex.	R ₉	R ₁₀	Point d'ébullition ou point de fusion
2a	-C ₂ H ₅	-H	36°C/10 ⁻¹ mbar
3a	-C ₃ H ₇	-H	43°C/10 ⁻¹ mbar
4a	-C ₄ H ₉	-H	52°C/10 ⁻¹ mbar
5a	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-H	65°C/10 ⁻¹ mbar
6a	-Phényle	-H	92°C/10 ⁻¹ mbar
7a	-CH ₃	-OCH ₃	69°C/10 ⁻¹ mbar
8a	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	86°C/10 ⁻¹ mbar
9a	-C ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇	96°C/10 ⁻¹ mbar
10a	-CH(CH ₃) ₂	-OCH(CH ₃) ₂	72°C/10 ⁻¹ mbar
11a	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	112°C/10 ⁻¹ mbar
12a	-C ₈ H ₁₇	-OC ₈ H ₁₇	Ol
13a	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	135°C/10 ⁻² mbar
14a	-C ₅ H ₁₁	-OC ₅ H ₁₁	139°C/10 ⁻¹ mbar
15a	-C ₆ H ₁₃	-OC ₆ H ₁₃	155°C/10 ⁻¹ mbar
16a	-CH ₂ -Phényle	-OCH ₂ -Phényle	point de fusion < 20°C
17a	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	105°C/0,04mbar
18a	-C ₄ H ₉	-CH ₃	89°C/10 ⁻¹ mbar

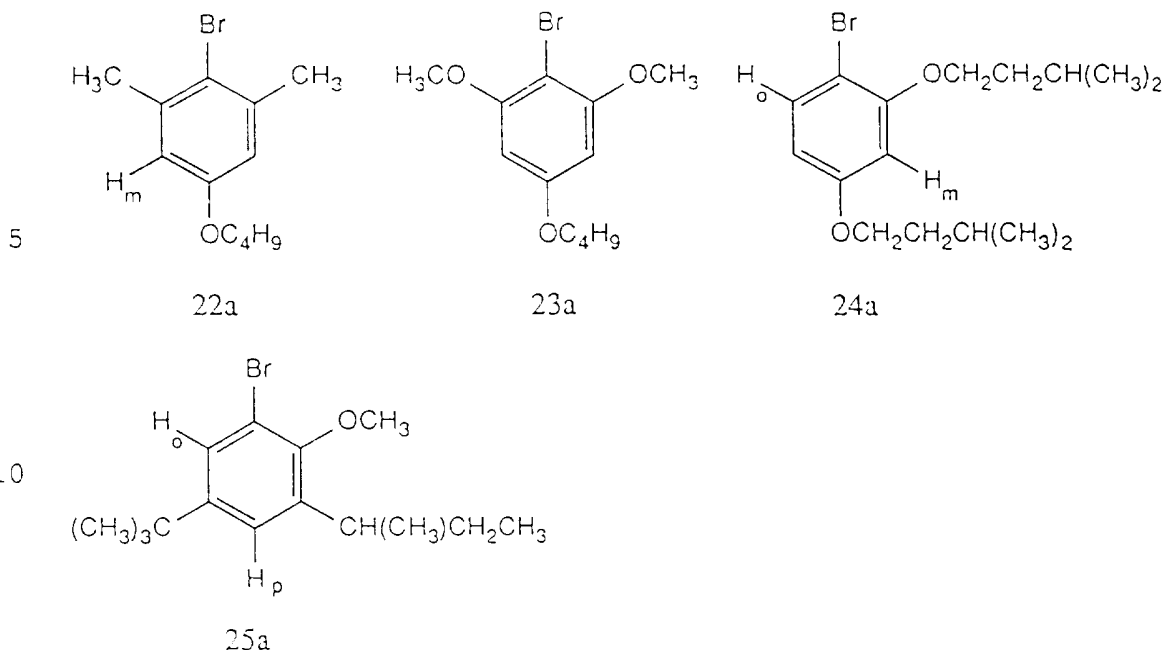
EXEMPLES 20A A 25A



20a



21a



15 On obtient les composés de façon analogue selon la méthode décrite à l'Exemple 1a. Le point d'ébullition du composé 20a est de 223°C, celui du composé 21a est de 131°C/10 mmHG. Les valeurs spécifiques de déplacement de la RMN-¹H δ du composé 22a sont OCH₂ (triplet) 3,90 ppm,

20 H_m 6,36 ppm. Le composé 23a est disponible dans le commerce (point de fusion 99°C). Les valeurs spécifiques de déplacement de la RMN-¹H δ du composé 24a sont : H_o (doublet) 3,75 ppm, H_m (doublet fin) 6,47 ppm. Les valeurs spécifiques de déplacement de la RMN-¹H δ du

25 composé 25a sont : OCH₃ 3,80 ppm, H_o 7,36 ppm, H_m 7,13 ppm.

B) SYNTHESE DES OXYDES DE DIETHOXYPHOSPHINES CORRESPONDANTS

30 EXEMPLE 1B

On chauffe sous une atmosphère d'azote 61 g de 1-bromo-2,4-dibutoxybenzène (0,20 mole) avec 2,50 g de chlorure de nickel(II) (0,019 mole), à 160°C, et on ajoute goutte à goutte 46,3 g de phosphite de triéthyle

35 (0,278 mole) en l'espace d'une heure et demie. Le bromure d'éthyle qui se forme pendant ce temps est séparé en continu par distillation du mélange réactionnel. Après avoir terminé l'addition, on agite

pendant une heure à 160°C. Ensuite, on refroidit le mélange réactionnel à la température ambiante, on ajoute 50 ml d'éther diéthylique, on filtre sur du Kieselgur et
5 on évapore complètement le solvant. On fractionne le produit brut (82 g) sur une colonne de Vigreux de 10 cm à 10⁻¹ mbar. On obtient 42 g de 2,4-dibutoxy-phényl-phosphonate de diéthyle ayant un point d'ébullition de 170°C à 10⁻¹ mbar sous forme d'huile incolore avec un
10 rendement de 60 %.

EXEMPLES 2B A 18B

On prépare les composés des Exemples 2b à 18b selon la même méthode que celle décrite à l'Exemple 1b.
15 Les composés et leur point d'ébullition sont rassemblés dans le tableau 2.

20

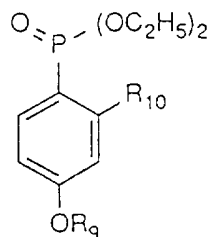
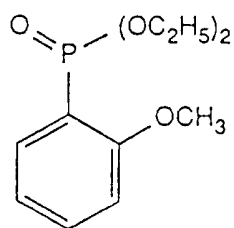


TABLEAU 2

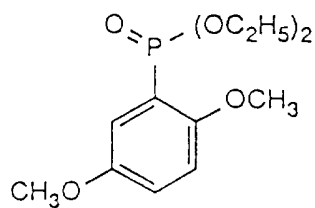
Ex .	R ₉	R ₁₀	Point d'ébullition ou (point de fusion)
2b	-C ₂ H ₅	-H	75°C/10 ⁻¹ mbar
3b	-C ₃ H ₇	-H	125°C/10 ⁻¹ mbar
4b	-C ₄ H ₉	-H	146°C/10 ⁻¹ mbar
5b	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-H	130°C/10 ⁻¹ mbar
6b	-Phényle	-H	155°C/10 ⁻¹ mbar
7b	-CH ₃	-OCH ₃	155°C/10 ⁻¹ mbar
8b	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅	112°C/10 ⁻¹ mbar
9b	-C ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇	153°C/10 ⁻¹ mbar
10b	-CH(CH ₃) ₂	-OCH(CH ₃) ₂	149°C/10 ⁻¹ mbar
11b	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	155°C/10 ⁻¹ mbar
12b	-C ₈ H ₁₇	-OC ₈ H ₁₇	huile
13b	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	180°C/10 ⁻² mbar
14b	-C ₅ H ₁₁	-OC ₅ H ₁₁	179°C
15b	-C ₆ H ₁₃	-OC ₆ H ₁₃	189°C
16b	-CH ₂ -Phényle	-OCH ₂ -Phényle	86°C(point de fusion)
17b	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	160°C/10 ⁻² mbar
18b	-C ₄ H ₉	-CH ₃	160°C

30 EXEMPLES 20B À 25B

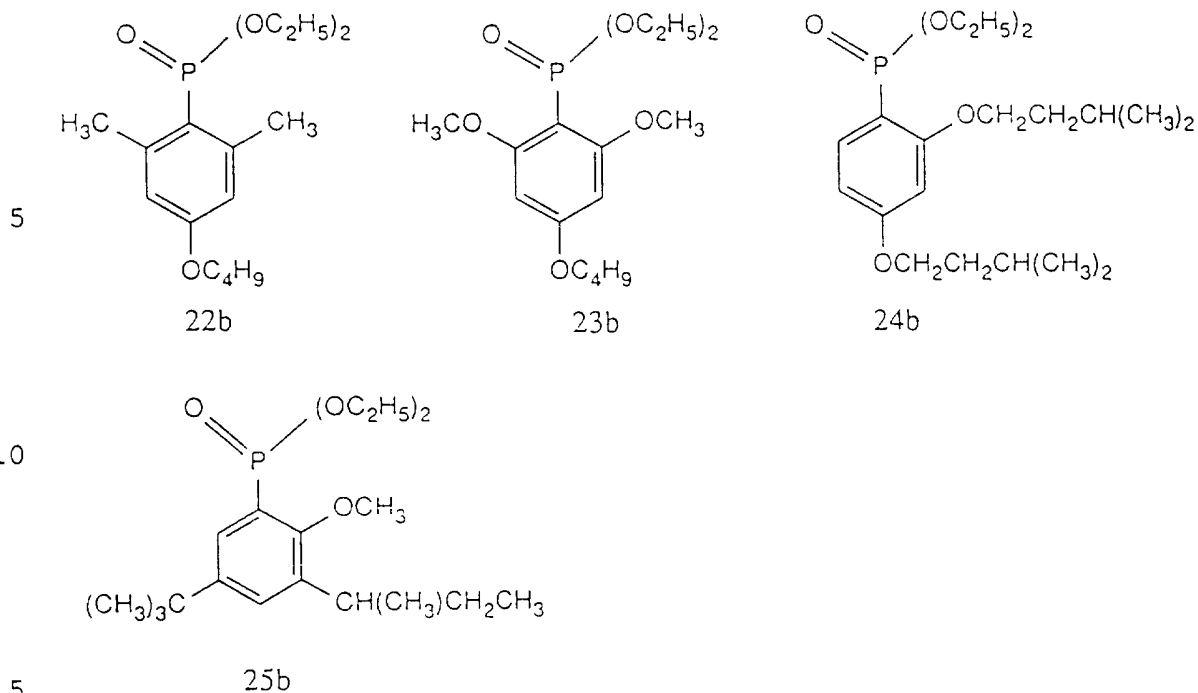
35



20b



21b



On obtient les composés de façon analogue à la méthode décrite à l'Exemple 1b. Les points d'ébullition des composés sont : 20b = 138°C/10⁻¹ mbar, 21b = 155°C/10⁻¹ mbar, 22b = 100°C/10⁻¹ mbar, 23b = 160°C/10⁻¹ mbar, 24b = 180°C/10⁻¹ mbar, 25b = 130°C/10⁻¹ mbar. Le point de fusion du composé 23a est de 60°C.

C) HYDROGENATION DES OXYDES DE PHOSPHINE DE b)

25 EXEMPLE 1C

On met en suspension sous une atmosphère d'azote et à l'abri de l'humidité 8,23 g d'hydruure de lithiualuminium (0,217 mole) dans 180 ml d'éther diéthylique et on y ajoute goutte à goutte à -10°C en l'espace d'une heure et demie 25,80 g de (2,4-dibutoxyphényl)-phosphonate de diéthyle (0,072 mole). On agite ensuite le mélange réactionnel pendant la nuit à la température ambiante. Ensuite, à une température comprise entre 0°C et 5°C, on hydrolyse avec 8,0 g d'eau puis avec 8,0 g de NaOH à 15 % et 24 g d'eau, avec précautions, en agitant vigoureusement, pendant qu'il se forme un dépôt volumineux. On filtre sous une atmosphère d'argon sur du Kieselgur, on lave avec 50 ml d'éther et

ensuite on évapore complètement le solvant. Ainsi, on obtient 18,3 g de 2,4-dibutoxy-phényl-phosphane sous forme d'huile brunâtre avec un rendement de 92 %.

5 **EXEMPLES 2C A 18C ET 20C A 25C**

On prépare les composés selon la même méthode que celle décrite à l'Exemple 1c. On les obtient sous forme d'huiles et on les utilise sans purification ou caractérisation ultérieures.

10 Les composés sont rassemblés dans le tableau 3.

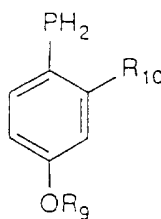
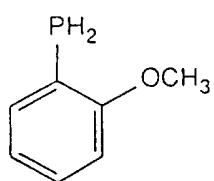


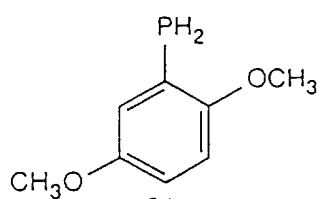
TABLEAU 3

Ex .	R ₉	R ₁₀
2c	-C ₂ H ₅	-H
3c	-C ₃ H ₇	-H
4c	-C ₄ H ₉	-H
5c	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-H
6c	-Phényle	-H
7c	-CH ₃	-OCH ₃
8c	-C ₂ H ₅	-OC ₂ H ₅
9c	-C ₃ H ₇	-OC ₃ H ₇
10c	-CH(CH ₃) ₂	-OCH(CH ₃) ₂
11c	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	-OCH ₂ CH(CH ₃) ₂
12c	-C ₈ H ₁₇	-OC ₈ H ₁₇
13c	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃
14c	-C ₅ H ₁₁	-OC ₅ H ₁₁
15c	-C ₆ H ₁₃	-OC ₆ H ₁₃
16c	-CH ₂ -Phényle	-OCH ₂ -Phényle
17c	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	-OCH(CH ₃)C ₂ H ₅
18c	-C ₄ H ₉	-CH ₃

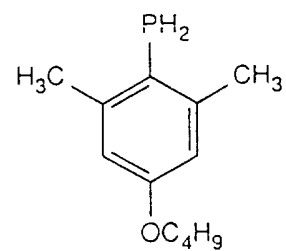
30



20c

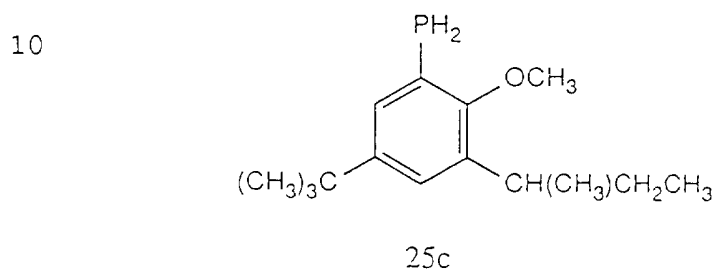
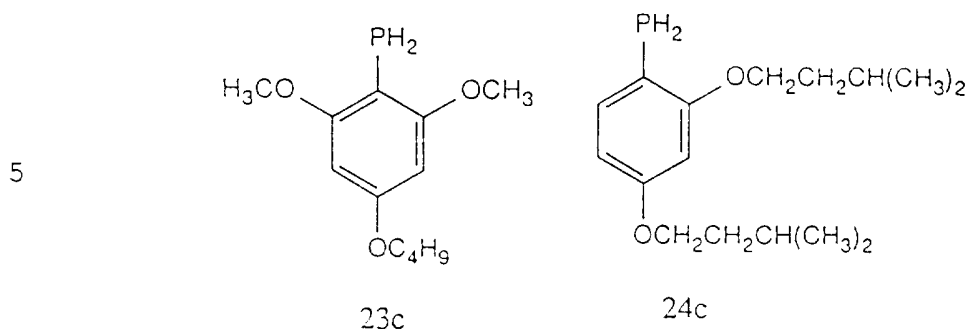


21c



22c

35



II) PREPARATION DES COMPOSES CONFORMES A L'INVENTION

EXEMPLE 1

On dissout sous une atmosphère d'azote et à l'abri de l'humidité 16,20 g de diisopropylamine (0,16 mole) dans 50 ml de tétrahydrofurane et on ajoute goutte à goutte à une température comprise entre -10°C et 10°C en agitant, en l'espace de 20 minutes, 100 ml de butyllithium (1,6 M dans de l'hexane (0,16 mole)). On ajoute goutte à goutte le diisopropylamide de lithium fraîchement préparé à une température comprise entre -40°C et 30°C en l'espace de 90 minutes dans une solution composée de 18,30 g de 2,4-dibutoxyphénylphosphane (0,072 mole) et de 29,2 g de chlorure de 2,4,6-triméthylbenzoyle (0,16 mole) dans 150 ml de tétrahydrofurane. Après avoir terminé l'addition on agite pendant 2 heures à -30°C et pendant la nuit à la température ambiante. On ajoute goutte à goutte à la solution devenue jaune, à la même température, 50 ml d'eau, on sépare les phases, on sèche la phase organique sur du MgSO₄, on filtre et on évapore complètement le solvant. On obtient 40 g d'huile jaunâtre de l'étape P(III). On dissout ce produit dans 100 ml de toluène et on oxyde pendant une heure à une température comprise

entre 50°C et 60°C avec 8,20 g de peroxyde d'hydrogène à 30 % que l'on ajoute goutte à goutte. Après avoir terminé la réaction, on refroidit à la température ambiante, on sépare les phases, on lave avec 30 ml d'eau, avec 30 ml d'une solution de bicarbonate de sodium à 10 % et ensuite avec de l'eau jusqu'à un pH neutre. Après séchage sur du MgSO₄ et évaporation complète du solvant, on obtient 38 g d'huile jaune de l'étape P(V).

Après purification chromatographique et recristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient 20 g d'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-dibutoxyphényl)-phosphine sous forme de matière solide jaunâtre ayant un point de fusion de 118 à 119°C avec un rendement de 50 %.

Analyse élémentaire :

	C	H
Calculé	72,53 %	7,70 %
Trouvé	72,65 %	8,07 %

EXEMPLES 2 A 24

On prépare les produits des Exemples 2 à 24 de façon analogue à la méthode décrite à l'Exemple 1 en utilisant les produits de départ correspondants de formules 2c à 18c et de 10c à 24c. Pour la préparation du composé 19, on utilise le même composé que dans l'Exemple 1 en tant que phosphine. Pour la préparation des composés des Exemples 19, 20 et 21, on utilise le chlorure de 2,6-diméthoxybenzoyle au lieu du chlorure de 2,4,6-triméthoxybenzoyle. Les composés et leurs données physiques sont rassemblés dans le tableau 4 ci-après.

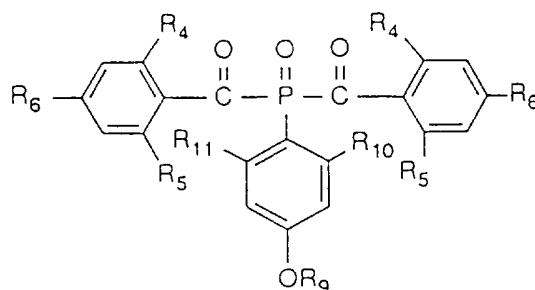


TABLEAU 4

Ex.	$R_4=R_5$	R_6	R_9	R_{10}	R_{11}	Point de fusion [°C]	Analyse élémentaire			
							calculé C %	calculé H %	trouvé C %	trouvé H %
2	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	120	72,71	6,76	72,75	7,20
3	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	H	H	101	73,09	6,98	72,95	6,95
4	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	H	H	102	73,45	7,19	73,26	7,20
5	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	H	115	73,45	7,19	73,42	7,18
6	CH ₃	CH ₃	Phényle	H	H	98	75,28	6,12	75,23	6,14
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	H	177	70,28	6,53	70,00	6,62
8	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	H	182	71,13	6,96	71,26	7,27
9	CH ₃	CH ₃	C ₃ H ₇	OC ₃ H ₇	H	159	71,89	7,35	71,99	7,34
10	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	OCH(CH ₃) ₂	H	170	71,89	7,35	71,82	7,39
11	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	146	72,58	7,70	72,42	7,82
12	CH ₃	CH ₃	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	H	75	74,75	8,81	74,68	8,87
13	CH ₃	CH ₃	CH ₂ CH ₂ OCH ₃	OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	H	130	67,83	6,94	67,66	7,04
14	CH ₃	CH ₃	C ₅ H ₁₁	OC ₅ H ₁₁	H	91	73,20	8,02	73,10	8,15
15	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₁₃	OC ₆ H ₁₃	H	102	73,76	8,31	73,62	8,42
16	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Phényle	OCH ₂ Phényle	H	141	76,16	6,24	75,98	6,28
17	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃)C ₂ H ₅	OCH(CH ₃)C ₂ H ₅	H	118	72,58	7,70	72,51	7,78
18	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	H	81	73,79	7,39	73,77	7,38
19	OCH ₃	H	C ₄ H ₉	OC ₄ H ₉	H	129	64,21	6,57	64,12	6,65
20	OCH ₃	H	C ₄ H ₉	CH ₃	H	128	64,44	6,15	64,39	6,29
21	OCH ₃	H	C ₈ H ₁₇	OC ₈ H ₁₇	H	82	67,59	7,80	67,13	7,79
22	CH ₃	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	118	74,11	7,58	74,14	7,70
23	CH ₃	CH ₃	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	181	68,49	6,54	68,63	6,60
24	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ CH- (CH ₃) ₂	O(CH ₂) ₂ CH- (CH ₃) ₂	H	102	73,20	8,02	73,22	8,05

Préparation de l'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-
2-méthoxyphényl-phosphine

Analyse élémentaire :

EXAMPLE 26

Préparation de l'oxyde de bis-(2,4,6-triméthylbenzoyl)-
2,5-diméthoxyphényl-phosphine

Analyse élémentaire :

EXAMPLE 27

Préparation de l'oxyde de bis-[2,4,6-triméthylbenzoyl]-
25 [3-i-butyl-5-t-butyl-2-méthoxyphényl]-phosphine

On obtient le composé figurant dans le titre, ayant un point de fusion de $<20^{\circ}\text{C}$, en utilisant le composé de l'Exemple 25c comme produit de départ.

Analyse élémentaire :

calculé : C : 74,84 % trouvé : C : 74,79 %
H : 8,25 % H : 8,25 %

III) EXEMPLES D'APPLICATION

EXAMPLE 28

35 Photo-amorceur conforme à l'invention dans un vernis transparent

On prépare un vernis transparent durcissable par

des rayons UV par mélange de

99,5 parties de Roskydal 502 (= 66 % de résine polyester insaturée et 34 % de styrène ; société Bayer) et

5 0,5 partie de Byk 300 (adjuvant d'égalisation ; société Byk-Mallinckrodt)

On incorpore dans cette formulation de vernis 2 parties d'un mélange de photo-amorceur de 95 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et 5 % du photo-amorceur de l'Exemple 1. On applique le vernis à l'aide d'une racle de 200 µm sur une plaque de particules et ensuite on durcit. On effectue le durcissement en transportant l'échantillon sur une bande transporteuse qui avance à une vitesse de 3 m/minute, sous deux lampes à vapeur de mercure à pression moyenne de 80 W/cm (Aetek, USA). On détermine la dureté au pendule (DP) (selon König DIN 53157) du revêtement solide à l'abrasion. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 5.

20

TABLEAU 5

	Composé de l'Exemple	Dureté au pendule [s]
	1	94
	2	106
25	3	104
	4	105
	5	104
	6	94
	7	104
30	8	106
	9	109
	10	108
	11	104
	12	401
	25	104
35	26	102

EXEMPLE 29

Photo-amorceur conforme à l'invention dans un vernis blanc

On prépare un vernis blanc durcissable par des
5 rayons UV par mélange de
67,5 parties de [®]Ebecryl 830 (acrylate de polyester
de la société UCB, Belgique)
5,0 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol
2,5 parties de triacrylate de triméthylolpropane
10 25,0 parties de R-TC2 (rutile-dioxyde de titane ;
société Tioxyde) et
2,0 parties du composé conforme à l'invention

On applique le vernis à la racle de 150 μ m sur une
plaque de particules et ensuite on durcit. On effectue
15 le durcissement en déposant l'échantillon sur une bande
transporteuse qui avance à une vitesse de 3 m/minute,
sous une lampe Fusion D de 120 W/cm et une lampe à
vapeur de mercure à pression moyenne de 80 W/cm
(Hanovia, USA). Ensuite, on effectue une post-exposition
20 aux tubes fluorescents de type Philips TL40W/03 pendant
15 minutes. On détermine les duretés au pendule (DP)
selon König (DIN 53157) et l'indice de jaunissement
selon la norme ASTM D 1925-70. Plus la dureté au pendule
est élevée, plus l'amorceur est réactif. Plus la valeur
25 de YI est faible plus le jaunissement est faible. Les
résultats sont rassemblés dans le tableau 6.

TABLEAU 6

Composé de l'Exemple	DP [s]	YI
1	131	0,9
2	157	2,0
3	160	1,9
4	168	1,9
5	136	1,6
6	136	1,2
7	143	1,6
10	138	1,3
11	142	1,5
12	144	1,0
26	154	1,2

EXEMPLE 30

Photo-amorceur conforme à l'invention dans un vernis blanc

On prépare un vernis blanc durcissable par des
 5 rayons UV par mélange de
 76,5 parties de [®]Ebecryl 830 (acrylate de polyester
 de la société UCB, Belgique)
 5,7 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol
 2,8 parties de triacrylate de triméthylolpropane
 10 15,0 parties de R-TC2 (rutile-dioxyde de titane ;
 société Tioxyde) et
 1,6 partie d'un mélange de photo-amorceurs composé
 de 38 % du composé conforme à
 l'invention à essayer et de 62 % de
 15 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane.

On applique le vernis à la racle de 150 μ m sur une
 plaque de particules et ensuite on durcit. On effectue
 le durcissement en déposant l'échantillon deux fois sur
 une bande transporteuse qui avance à une vitesse de
 20 10 m/minute, sous une lampe Fusion D de 120 W/cm et une
 lampe à vapeur de mercure à pression moyenne de 80 W/cm
 (Hanovia, USA). Ensuite, on effectue une post-exposition

aux tubes fluorescents de type Philips TL40W/03 pendant 15 minutes. On détermine la dureté au pendule (DP) selon König (DIN 53157) et l'indice de jaunissement (YI) selon la norme ASTM D 1925-70. Plus la dureté au pendule est élevée, plus l'amorceur est réactif. Plus la valeur de YI est faible, plus le jaunissement est faible. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 7.

TABLEAU 7

Composé de l'Exemple	DP [s]	YI
1	139	-0,2
11	144	-0,1

EXEMPLE 31

Durcissement d'une formulation de vernis blanc par des rayons de soleil

On prépare une formulation de vernis blanc de

67,5 parties de [®]Ebecryl 830 (acrylate de polyester de la société UCB, Belgique)

5,0 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol

2,5 parties de triacrylate de triméthylolpropane

25,0 parties de R-TC2 (rutile-dioxyde de titane ; société Tioxyde) et

2,0 partie du composé photo-amorceur de l'Exemple 18.

On applique la formulation à l'aide d'une racle de 100 μ sur des tôles d'aluminium prétraitées par couchage sur bande et on expose directement aux rayons du soleil (intensité d'irradiation = 25 W/cm²). Après 10 minutes, l'enduit est durci en profondeur et devient hors touche à la surface.

EXEMPLE 32

On applique la formulation de vernis blanc de l'Exemple 31 en une couche d'une épaisseur de 1 mm sur

des plaques de particules et on durcit sous deux lampes à vapeur de mercure à pression moyenne de 80 W/cm (Aetek, USA) à une vitesse de bande de 10 m/minute. Ensuite, on sépare la couche supérieure durcie de son fond liquide, on lave à l'acétone et on sèche. On mesure l'épaisseur de la couche de la pellicule de vernis ainsi obtenue. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 8.

10

TABLEAU 8

15

Composé de l'Exemple	Épaisseur de couche [µm]
11	142
12	143
13	145
14	140
15	140
17	143

20 **EXEMPLE 33**

Durcissement d'une masse composite stratifiée

On prépare une formulation de

98,0 parties de Roskydal 500A, polyester insaturé/styrène (Bayer, RFA)

25 1,0 partie du photo-amorceur de l'Exemple 14

1,0 partie de peroxyde de benzoyle

On comprime solidement une couche de 6 cistrates du mat de fibres de verre et la formulation ci-dessus. Le rapport pondéral du tissu de fibres de verre à la formulation est de 1:1. Puis, on expose à la lumière pendant une minute sous des lampes de type TL40W/03 (Philips). Pendant ce temps la masse commence à durcir. Ensuite, on chauffe pendant 30 minutes à 170°C au four. Il se produit alors le durcissement complet en donnant une masse composite très stable.

35

EXEMPLE 34

Préparation d'un cliché d'impression pour flexographie

a) On dissout 1,13 partie de [®]Irganox 565 (anti-oxydant ; Ciba-Geigy, Suisse), 0,03 partie de [®]Ceres Black (pigment, Noir de Soudan n° 86015 ; Fluka, Suisse) et 0,3 % ou 0,4 % de l'amorceur à essayer, à une température maximale de 50°C, en agitant, pendant 30 minutes dans 41,54 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA). On fond 332,30 parties de [®]Cariflex TR 1107 (polymère séquencé du polyisoprène et du polystyrène ; Shell Chimie, Pays-Bas) avec 2 g en excès, pendant 10 minutes, à 140°C, dans une calandre pour obtenir une nappe. À la température de 110°C, on commence à ajouter goutte à goutte la solution HDDA que l'on a raccordée auparavant. L'addition goutte à goutte dure environ 15 minutes. Ensuite, on homogénéise la totalité de la formulation pendant encore 15 minutes, à 100°C, dans une calandre. Après avoir enlevé de la calandre la nappe grossière, on la pose entre deux feuilles de téflon et on refroidit dans une presse à refroidissement à l'eau, à une pression de 100 kp/cm². On enserre 70 g de la nappe dans un cadre de presse d'une épaisseur de 2 mm entre deux feuilles de polyester de 76 µm et on comprime en plaque à une épaisseur de 2 mm, en chauffant le "sandwich" d'abord pendant une minute, sans application de pression, entre les surfaces d'une deuxième presse réchauffée à 90°C, et ensuite, pendant 10 minutes dans une presse à pression de 200 kp/cm². Ensuite, on refroidit le "sandwich" dans la première presse refroidie à l'eau à 15°C pendant 10 minutes sous une pression de 200 kp/cm², et ensuite on la découpe du cadre de presse.

b) Maintenant, pour déterminer le temps d'exposition optimal pour la formation du socle, on découpe une bande de 4 x 24 cm de la plaque revêtue des deux côtés de la feuille polyester. On expose cette bande, en déplaçant un masque entre 9 étapes

d'exposition, chacune de 20 secondes, par étapes, dans un appareil d'exposition BASF Nyloprint avec des tubes Nyloprint 2051 de 20 W. Il se forme alors sur la bande un dessin durci composé de dix sections correspondant aux durées d'exposition à la lumière 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 et 180 secondes. On retourne la plaque et on la couvre dans le sens de la longueur d'une bande centrale d'une largeur de 1,5 cm. La totalité de cette édification est recouverte d'une feuille fine transparente aux rayons UV, déposée par aspiration sous vide sur la table d'exposition et exposée pendant 6 minutes. On développe la plaque illuminée en lavant les endroits insuffisamment réticulés dans une machine à laver circulaire BASF Nyloprint, à 20°C, avec une solution de lavage composée d'un mélange 4:1 de tétrachloroéthylène et de n-butanol. Cinq minutes après séchage d'une heure à 80°C dans un four à recirculation d'air, on trempe la plaque dans une solution de brome à 0,4 % pour la fixation, et pendant 10 secondes dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium/carbonate de sodium à 1,15 %, pour la neutralisation. Ensuite, on rince pendant 30 secondes avec de l'eau désionisée. On évalue la bande centrale de la plaque ainsi traitée. On détermine la durée d'exposition qui donne lieu à la formation d'un socle de 1400 µm (= temps d'exposition de la face arrière).

c) On expose un morceau d'une plaque sandwich préparée comme au point a) sur la totalité de la surface à un temps d'exposition déterminé au point b) pour former un socle de plaque. Ensuite, on retourne la plaque, on élimine la feuille polyester et on dépose un négatif d'essai divisé en 4 champs. L'exposition à la lumière des 4 champs d'essai du négatif d'essai est effectuée par échelons en utilisant un masque mobile. On expose à la lumière le premier champ pendant 6 minutes, on augmente chaque fois d'une minute le temps d'exposition à la lumière des champs 2 à 4. On développe

et on fixe la plaque comme décrit ci-dessus. Ensuite on expose la totalité de la surface de la plaque des deux côtés pendant 6 minutes. On détermine le temps d'exposition nécessaire à obtenir une valeur de tonalité de 2 % et 3 % (= temps d'exposition de la face devant).

La profondeur du creux du cliché d'impression fini est mesurée à l'aide du microscope, la hauteur du relief à l'aide d'un appareil de mesure d'épaisseur de couche. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 9.

TABLEAU 9

Composé de l'exemple	Concentration [%]	Temps d'exposition à la lumière de la face arrière [s]	Temps d'exposition de la face avant jusqu'à l'obtention de la valeur de tonalité		Profondeur du creux [μm]	Hauteur du relief [μm]
			2 %	3 %		
11	0,3	80	8	6	10	480-550
11	0,4	80	9	6	10	600-650
14	0,3	80	8	6	-	450-600
14	0,4	85	7	6	20	450-550
15	0,3	70	8	6	10	400-420
15	0,4	65	7	6	12	500-540
17	0,3	70	6	6	20	380-400
17	0,4	75	>9	7	10	600-650

EXEMPLE 35

Essai de réactivité dans un vernis transparent (resist de photogravure)

On prépare par mélange des constituants suivants une composition photodurcissable :

50,0 g d'uréthane-acrylate ®Actilan AJ20, Société Nationale des Poudres et Explosifs
 10,0 g de pentaacrylate monohydroxylé de dipenta-érythritol, ®SR 399, Sartomer Co.
 15,0 g de diacrylate de tripropylèneglycol, Sartomer Co.

15,0 g de N-vinylpyrrolidone, Fluka
10,0 g de triacrylate de triméthylolpropane, Degussa
0,3 g d'agent égalisant [®]Byk 300, Byk-Mallinckrodt.

On mélange des portions de cette composition avec
5 0,4 % ou 1 %, par rapport à la quantité totale, de
l'amorceur conforme à l'invention, par agitation,
pendant une heure à 60°C. On effectue toutes les
opérations à la lumière rouge. On applique les
échantillons auxquels on a ajouté l'amorceur à l'aide
10 d'une racle de 100 µm sur une feuille d'aluminium de
300 µm. L'épaisseur de la couche à sec est de 60 à
70 µm. On dépose sur cette pellicule une feuille
polyester d'une épaisseur de 76 µm et sur celle-ci un
négatif d'essai standardisé avec 21 échelons ayant une
15 densité optique différente (coin Stauffer). On recouvre
l'échantillon d'une deuxième feuille transparente aux
rayons UV et on l'applique par compression sur une
plaque métallique sous vide. On effectue l'exposition à
la lumière dans une première série d'essais pendant
20 5 secondes, dans une deuxième série d'essais pendant 10
secondes, et dans une troisième série d'essais pendant
30 secondes, à une distance de 30 cm à l'aide d'une
lampe Sylvania MO61/5kW dopée de fer. Après
l'exposition, on élimine les feuilles et le masque et on
25 développe la couche exposée dans un bain d'ultrasons à
23°C dans de l'éthanol pendant 10 secondes. On sèche à
40°C pendant 5 minutes dans un four à recirculation
d'air. On caractérise la sensibilité du système
d'amorceur utilisé en indiquant le dernier échelon du
30 coin hors touche formé. Plus le nombre d'échelons est
élevé, plus le système essayé est sensible.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

TABLEAU 10

Composé de l'exemple	Concentration [%]	Nombre d'échelons formés après une durée d'exposition de		
		5 s	10 s	20 s
15	0,4	10	13	15
15	1,0	12	14	17
14	0,4	10	12	15
14	1,0	12	14	17

EXEMPLE 36

Photodurcissement d'un mélange d'acrylate

On prépare une composition photodurcissable par mélange des composants suivants :

5			Teneur en
			matières solides
	150,30 g	de [®] Scripset 540 (solution à 30 %	45,1 g
		d'un copolymère du polystyrène-	
		anhydride de l'acide maléique dans	
10		l'acétone ; Monsanto)	
	48,30 g	de triacrylate de triméthylolpropane	48,3 g
	6,60 g	de diacrylate de polyéthylèneglycol	6,6 g
			100,0 g

On mélange des portions de cette composition
 15 chaque fois avec 0,4 et 1 % par rapport à la teneur en
 matières solides de photo-amorceur. On met en œuvre
 toutes les opérations à la lumière rouge ou lumière
 jaune. On applique les échantillons comportant
 l'amorceur en une épaisseur de 150 μ m sur une feuille
 20 d'aluminium de 200 μ m (10 $\times$ 15 cm). On élimine le
 solvant par chauffage à 60°C pendant 15 minutes dans un
 four à recirculation d'air. On pose sur la couche
 liquide une feuille polyester d'une épaisseur de 76 μ m
 et on pose sur celle-ci un négatif d'essai normalisé
 25 avec 21 échelons d'une densité optique différente (coin
 Stauffer). Là dessus, on dépose une deuxième feuille
 polyester et on fixe le stratifié ainsi obtenu sur une

plaque de métal. On expose l'échantillon à une lampe MO61/5kW à une distance de 30 cm, à savoir dans une première série d'essais pendant 10 secondes, dans une deuxième série d'essais pendant 20 secondes et dans une
 5 troisième d'essais pendant 40 secondes. Après exposition, on élimine les feuilles et le masque, on développe la couche exposée dans un bain d'ultrasons pendant 120 secondes à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 0,85 % et ensuite par séchage à
 10 60°C pendant 15 minutes dans un four à recirculation d'air. On caractérise la sensibilité du système d'amorceur utilisé par indication du dernier échelon du coin hors touche formé. Plus le nombre d'échelons est élevé, plus le système est sensible. Une augmentation de
 15 deux échelons signifie alors presque le doublement de la vitesse de durcissement. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11.

TABLEAU 11

20

Composé de l'exemple	Concentration [%]	Nombre d'échelons formés après une durée d'exposition de		
		10 s	20 s	40 s
15	0,4	8	10	12
15	1,0	10	12	14
25	14	8	10	12
14	1,0	10	12	15

EXEMPLE 37

Durcissement d'un mélange de monomère-polymère (essai de
 30 réactivité dans un resist de brasage)

On prépare une composition photodurcissable par mélange des constituants suivants :

37,64 g de ®Sartomer SR 444, triacrylate de
 pentaérythritol, Sartomer Company,
 35 Westchester)
 10,76 g de ®Cymel 301, hexaméthoxyméthylmélamine

(Cyanamid)

47,30 g de ®Carboset 525, polyacrylate thermo-
plastique comportant des groupes carboxyle
(B. F. Goodrich)

5 4,30 g de polyvinylpyrrolidone PVP (GAF)

100,00 g, on mélange 100 g de cette composition avec
319,00 g de chlorure de méthylène et
30,00 g de méthanol.

On mélange des portions de cette composition
10 chaque fois avec 0,4 et 1 % par rapport à la teneur en
matières solides de l'amorceur à essayer. On effectue
toutes les opérations à la lumière rouge. On applique
les échantillons comportant l'amorceur avec une
épaisseur de couche à sec de 35 μm sur une feuille
15 d'aluminium de 200 μm (10 x 15 cm). On élimine le
solvant par chauffage à 60°C pendant 15 minutes dans un
four à recirculation d'air. On dépose sur la couche
liquide une feuille polyester d'une épaisseur de 76 μm
et on dépose sur celle-ci un négatif d'essai normalisé
20 avec 21 échelons de différentes densités optiques (coin
Stauffer). On recouvre l'échantillon d'une deuxième
feuille transparente aux rayons UV et on applique par
compression sous vide sur une plaque de métal. Ensuite,
on expose l'échantillon à la lumière à l'aide d'une
25 lampe MO61/5kW à une distance de 30 cm et cela dans une
première série d'essais pendant 10 secondes, dans une
deuxième série d'essais pendant 20 secondes et dans une
troisième série d'essais pendant 40 secondes. Après
exposition, on élimine les feuilles et le masque, on
30 développe la couche exposée dans un bain d'ultrasons
pendant 240 secondes à l'aide d'une solution aqueuse de
carbonate de sodium à 0,85 % et ensuite par séchage à
60°C pendant 15 minutes dans un four à recirculation
d'air. On caractérise la sensibilité du système
35 d'amorceur utilisé par indication du dernier échelon du
coin hors touche formé. Plus le nombre d'échelons est
élevé, plus le système est sensible. Une augmentation de

deux échelons signifie alors environ un doublement de la vitesse de durcissement. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 12.

5

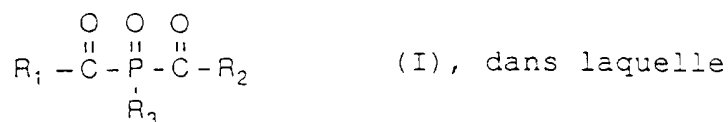
TABLEAU 12

10

Composé de l'exemple	Concentration [%]	Nombre d'échelons formés après une durée d'exposition de		
		10 s	20 s	40 s
15	0,4	7	9	11
15	1,0	9	11	13
14	0,4	8	10	12
14	1,0	10	12	14

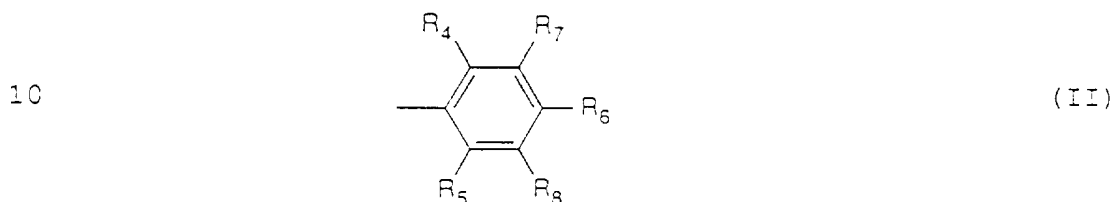
REVENDICATIONS

1. Composés de formule I



5

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent un radical de formule II



dans laquelle

R_4 et R_5 , indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C_1-C_{12} ou alcoxy en C_1-C_{12} et

15 R_6 , R_7 et R_8 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_{12} ou halogène,

R_3 représente un radical de formule III

20



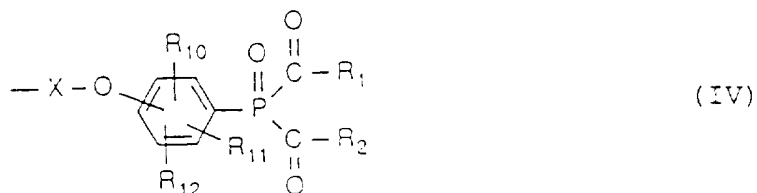
25 dans laquelle

R_9 représente alkyle en C_1-C_{20} , alkyle en C_2-C_{20} qui est interrompu par O, alkyle en C_1-C_4 substitué par alcénoxy en C_2-C_{12} , alkyle en C_1-C_{20} substitué par halogène, cycloalkyle en C_5-C_6 , phényle non substitué ou substitué

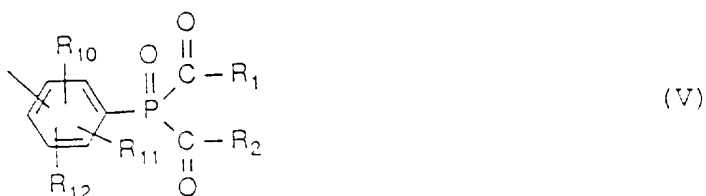
30 par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , naphthyle non substitué ou substitué par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , phényl-(alkyle en C_1-C_5) non substitué ou substitué sur le cycle de phényle par 1 à 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy C_1-C_4 , alcényle en C_2-C_{12} ,

$-\text{CF}_3$ ou $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2$, ou R_9 représente un radical de formule IV ou V

5



10



15

dans lesquelles

R_1 et R_2 ont la signification donnée ci-dessus,

X représente alkylène en C_1-C_{16} non substitué ou substitué par $-\text{OR}_{13}$, xylène, alcénylène en C_4-C_{12} ou alkylène en C_2-C_{20} interrompu par O ,

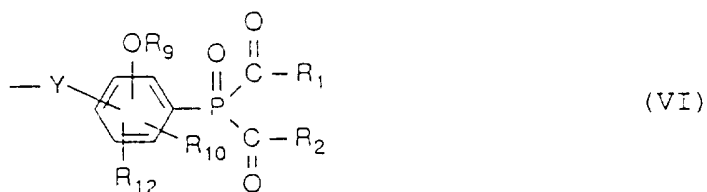
20

R_{10} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{20} , cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_2-C_{12} , alkyle en C_2-C_{18} interrompu par O , phényle non substitué ou substitué par 1 ou 2 alkyles en C_1-C_4 ou/et alcoxy en C_1-C_4 ou représente $-\text{OR}_9$,

25

R_{11} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{20} , cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_2-C_{12} ou alkyle en C_2-C_{18} interrompu par O , phényle non substitué ou substitué par 1 ou 2 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ou représente $-\text{OR}_9$ ou un radical de formule VI

30



35

ou

R_9 et R_{11} dans la formule III, ensemble, représentent

$-\text{CH}_2\text{CR}_{14}\text{R}_{15}-$ ou $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}-$, ou
 R_{10} et R_{11} , ensemble avec les atomes auxquels ils sont
 liés, forment un cycle benzène qui est non substitué ou
 substitué par 1 ou 2 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en
 5 C_1-C_4 ,
 R_{12} représente un atome d'hydrogène ou $-\text{OR}_9$,
 R_{13} représente alkyle en C_1-C_8 ,
 R_{14} et R_{15} , indépendamment l'un de l'autre, représentent
 un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_8 , phényle ou
 10 $-\text{CH}_2\text{OR}_{13}$, ou R_{14} et R_{15} , ensemble avec l'atome de C auquel
 ils sont liés, forment un cycle cycloalkyle en C_5-C_6 ,
 Y représente une liaison simple, $-\text{CR}_{16}\text{R}_{17}-$, $-\text{NR}_{18}-$, $-\text{S}-$,
 $-\text{SO}_2-$, $-(\text{CH}_2)_m-$ ou $-\text{CH}=\text{CH}-$,
 R_{16} représente un atome d'hydrogène, méthyle ou éthyle,
 15 R_{17} représente un atome d'hydrogène ou alkyle en C_1-C_4 ,
 R_{18} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} ou
 phényle, et
 m représente un nombre de 2 à 12,
 à la condition que lorsque le radical $-\text{OR}_9$ dans la
 20 formule III se trouve en position para du cycle de
 phényle et R_9 représente méthyle, au moins un des
 radicaux R_{10} , R_{11} et R_{12} ne représente pas l'hydrogène.

2. Composés de formule I selon la revendication 1, où
 25 dans la formule III au moins une des positions ortho du
 cycle phényle n'est pas l'hydrogène.

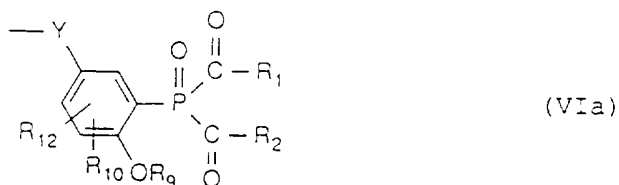
3. Composés de formule I selon la revendication 1, où
 R_9 représente alkyle en C_1-C_{12} , alkyle en C_2-C_{12} lequel
 30 est interrompu par O, alkyle en C_1-C_4 lequel est
 substitué par alcénoxy en C_3-C_8 , cyclopentyle,
 cyclohexyle, phényle non substitué ou substitué par 1 à
 4 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , benzyle non
 substitué ou substitué sur le cycle phényle par 1 à 4
 35 alkyles en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ou représente
 alcényle en C_3-C_8 , ou R_9 représente un radical de
 formule IV ou V,

X représente alkylène en C_1-C_{12} non substitué ou substitué par $-OR_{13}$, xylylène, alcénylène en C_4-C_8 ou alkylène en C_3-C_{18} interrompu par O,

R_{10} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} ou phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou alkyle en C_3-C_{18} interrompu par O, ou OR_9 , ou

R_9 et R_{10} dans la formule III représentent ensemble $-CH_2CH_2-$,

R_{11} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} , phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou alkyle en C_3-C_{18} interrompu par O, ou $-OR_9$, ou un radical de formule VIa



Y représente une liaison simple, $-CR_{16}R_{17}-$ ou $-S-$,

R_{13} représente alkyle en C_1-C_4 et

R_{16} et R_{17} représentent un atome d'hydrogène ou méthyle.

4. Composés selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquels R_3 représente un radical de formule IIIa

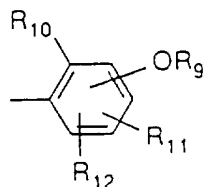


5. Composés de formule I selon l'une des revendications 1 à 4, dans lesquels R_3 représente un radical de formule IIIe



6. Composés de formule I selon l'une des revendications 1 à 3, dans lesquels R_3 représente un groupe de formule IIIb

5



(IIIb)

dans laquelle

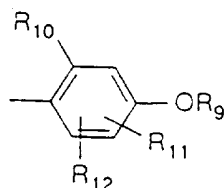
10 R_{10} représente alkyle en C_1-C_{12} , phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou alkyle en C_3-C_{18} interrompu par O, ou

R_9 et R_{10} dans la formule IIIb ensemble représentent $-CH_2CH_2-$ et

15 R_{11} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{12} , phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C_3-C_8 ou alkyle en C_3-C_{18} interrompu par O, ou $-OR_9$.

7. Composés de formule I selon la revendication 6,
20 dans lesquels R_3 représente un radical de formule IIIc

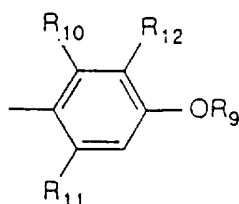
25



(IIIc)

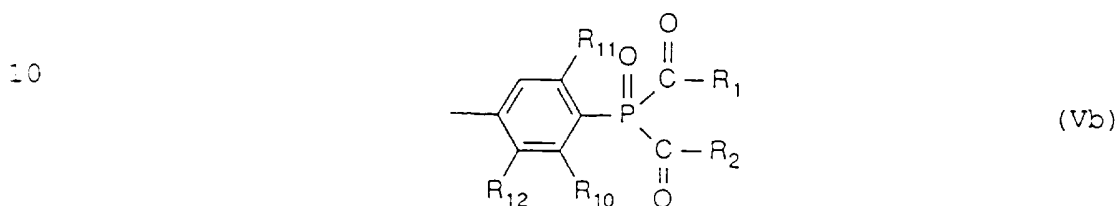
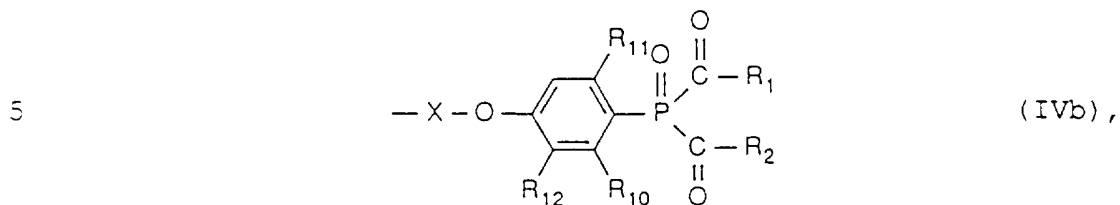
8. Composés selon l'une des revendications 6 ou 7,
30 dans lesquels R_3 représente un radical de formule IIId

35



(IIId)

R₉ représente alkyle en C₁-C₈, alkyle en C₃-C₁₂ qui est interrompu une fois par -O-, cyclohexyle, phényle, benzyle, allyle ou un radical de formule IVb ou Vb



X représente alkylène en C₁-C₈, xylylène ou alkylène en C₄-C₈ interrompu par -O-,

R₁₁ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₁₂, phényle, cyclohexyle, cyclopentyle, alcényle en C₃-C₈ ou alkyle en C₃-C₁₈ interrompu par O, et

R₁₂ représente hydrogène ou -OR₉.

20

9. Composés de formule I selon l'une des revendications 6 à 8, où

R₉ représente alkyle en C₁-C₈, alkyle en C₃-C₈ qui est interrompu par -O-, benzyle, allyle ou un radical de formule IVb ou Vb,

X représente alkylène en C₁-C₄,

R₁₀ représente alkyle en C₁-C₁₂ et

R₁₁ représente hydrogène ou méthyle et

R₁₂ représente hydrogène.

30

10. Composés de formule I selon l'une des revendications 1 à 9, où

R₄ et R₅, indépendamment l'un de l'autre, représentent alkyle en C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₁₂,

R₆ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₁₂ ou alcoxy en C₁-C₁₂,

R₇ représente hydrogène ou alkyle en C₁-C₄ et

R₉ représente hydrogène.

11. Composés de formule I selon l'une des revendications 1 à 9, où
5 R₄ et R₅, indépendamment l'un de l'autre, représentent méthyle ou méthoxy,
R₆ représente hydrogène ou méthyle, et
R₇ et R₈ représentent hydrogène.

10 12. Composés de formule I selon l'une des revendications 1 à 11, où
R₁ et R₂ sont identiques.

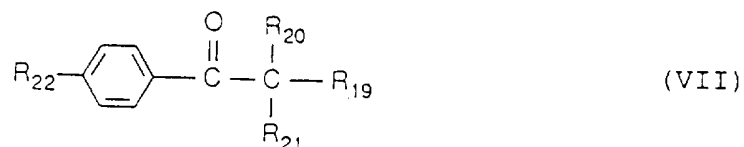
13. Composés de formule I selon la revendication 1, où
15 R₁ et R₂ sont identiques,
R₄ et R₅ sont identiques et représentent méthyle ou méthoxy,
R₆ représente hydrogène ou méthyle,
R₇ et R₈ représentent hydrogène,
20 R₉ représente alkyle en C₁-C₈, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, phényle ou benzyle,
R₁₀ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄ ou -OR₉,
R₁₁ représente hydrogène, alkyle en C₁-C₄ ou -OR₉ et
R₁₂ représente hydrogène.

25 14. Composition photopolymérisable contenant
(a) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique et
(b) en tant que photo-amorceur au moins un composé de
30 formule I comme défini dans la revendication 1.

15. Composition selon la revendication 15 contenant outre le constituant (b) encore un autre photo-amorceur et/ou d'autres additifs.

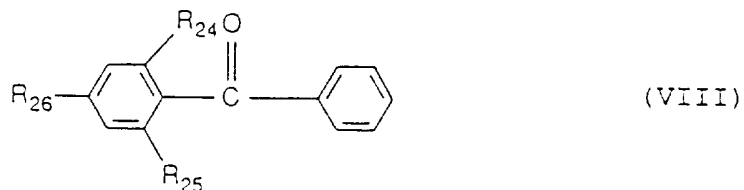
35 16. Composition selon la revendication 15, dans lesquelles les photo-amorceurs supplémentaires sont des

composés de formule (VII)



5

ou (VIII)



10

ou des mélanges de composés de formules (VII) et (VIII) dans lesquels R_{19} et R_{20} , indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_6 , phényle, alcoxy en C_1-C_{16} ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q$ (alkyle en C_1-C_{16}), où q va de 1 à 20, ou

15

R_{19} et R_{20} , ensemble avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, forment un cycle cyclohexyle,

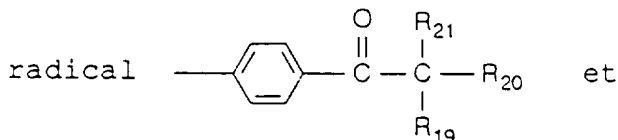
R_{21} représente hydroxyle, alcoxy en C_1-C_{16} ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-$ (alkyle en C_1-C_{16}), R_{20} , R_{21} et R_{22} n'étant pas tous simultanément alcoxy en C_1-C_{16} ou $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q$ (alkyle en C_1-C_{16}), R_{22} représente un atome d'hydrogène, alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} , $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{23}$, un

20

groupe $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ ou un groupe $\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_A \right]_1$, où 1

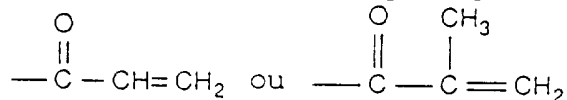
25

représente une valeur de 2 à 10 et A représente le



30

R_{23} représente hydrogène,



35

R_{24} , R_{25} et R_{26} , indépendamment l'un de l'autre, représentent hydrogène ou méthyle.

17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, contenant de 0,05 à 15, plus particulièrement de 0,1 à 5 % en poids du constituant (b) par rapport à la composition.

5

18. Utilisation des composés de formule I définis dans la revendication 1 en tant que photo-amorceurs pour la photopolymérisation des composés à insaturation éthylénique.

10

19. Procédé pour la photopolymérisation de composés contenant des doubles liaisons à insaturation éthylénique, caractérisé en ce qu'on irradie une composition selon l'une des revendications 14 à 17 par
15 une lumière dans le domaine de 20 à 600 nm.

20. Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 14 à 17 pour la préparation d'enduits, plus particulièrement de vernis blancs pour l'enduction
20 du bois et de métaux ou des vernis transparents pour la préparation de vernis pigmentés, pour la préparation de dispersions aqueuses transparentes ou pigmentées, pour la préparation de vernis en poudre, pour la préparation d'encre
25 d'encres d'imprimerie, pour la préparation d'objets tridimensionnels par durcissement en masse ou pour la stéréolithographie, pour la préparation de clichés d'imprimerie, pour la préparation de pochoirs de sérigraphie, pour la préparation de photoresists pour des circuits électroniques imprimés, pour la préparation
30 d'adhésifs, pour revêtement de fibres optiques ou aussi comme revêtements ou scellements de composants électroniques.

21. Procédé selon la revendication 19, pour la
35 préparation d'enduits, plus particulièrement de vernis blancs pour l'enduction du bois et de métaux, ou de vernis transparents, pour la préparation d'enduits pour

revêtements de bâtiments et des marquages de chaussées durcissables à la lumière du jour, pour la préparation de clichés d'imprimerie, pour la préparation de pochoirs pour la sérigraphie, pour la préparation de photoresists
5 pour des circuits électroniques imprimés, pour la préparation d'adhésifs, pour la préparation de revêtements de fibres optiques, pour la préparation d'enduits ou de scellements de composants électroniques.

10 22. Procédé selon la revendication 19 que l'on met en œuvre selon la méthode de durcissement en masse ou la stéréolithographie.

23. Substrat enduit qui est revêtu au moins sur une
15 des surfaces durcies d'une composition selon l'une des revendications 14 à 17.

24. Procédé pour la préparation photographique d'une image en relief dans lequel on expose un substrat enduit
20 selon l'image selon la revendication 23 et ensuite on élimine avec un solvant les portions non exposées.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 5715
BE 9500723

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,X	EP 0 184 095 A (ESPE FABRIK PHARMAZEUTISCHER PRÄPARATE) * page 5, lignes 6 et 14,15 * ---	1-24	C07F9/53 C08F2/50 G03F7/029
D,X	EP 0 262 629 A (BASF AG) * page 3, lignes 44 et 54 * ---	1-24	
D,A	EP 0 446 175 A (CIBA-GEIGY AG) * le document en entier * -----	1-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07F C08F G03F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 Février 1997		BESLIER, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
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 antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

B0 5715
BE 9500723

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

05-02-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-184095	11-06-86	DE-A- 3443221	05-06-86
		JP-C- 1823012	10-02-94
		JP-B- 5029234	28-04-93
		JP-A- 61130296	18-06-86
		US-A- 4792632	20-12-88
		US-A- 4737593	12-04-88

EP-A-262629	06-04-88	DE-A- 3633436	14-04-88
		HK-A- 11794	18-02-94
		JP-A- 1102455	20-04-89
		SG-A- 136293	25-11-94
		US-A- 4868091	19-09-89

EP-A-446175	11-09-91	CA-A- 2037769	10-09-91
		JP-A- 4220404	11-08-92
