



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NUMÉRO DE PUBLICATION : 1010656A4

NUMÉRO DE DÉPÔT : 09600821

Classif. Internat. : C08G C09D

Date de délivrance le : 03 Novembre 1998

---

Le Ministre des Affaires Économiques,

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 Septembre 1996 à 15H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UCB, S.A.  
allée de la Recherche 60, B-1070 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ROELANTS François, U C B S.A. - Département D.T.B., Rue d'Anderlecht 33 - B 1620 DROGENBOS.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MONOMERES, OLIGOMERES ET POLYMERES A GROUPES OXIRANNES TERMINAUX, LEUR PROCÉDE DE PREPARATION ET LEUR POLYMERISATION CATIONIQUE SOUS IRRADIATION.

INVENTEUR(S) : Peeters Stephan, Beukenlaan 10, B-3001 Heverlee (BE); Verschuere Kris, E. De Blutslaan 38, B-1702 Groot-Bijgaarden (BE); Loutz Jean-Marie, rue Langeveld 149 A, B-1180 Bruxelles (BE)

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) demandeurs(s).

Bruxelles, le 03 Novembre 1998  
PAR DELEGATION SPECIALE :



L. WUYTS  
CONSEILLER

MONOMERES, OLIGOMERES ET POLYMERES A GROUPES OXIRANNES TERMINAUX, LEUR  
PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR POLYMERISATION CATIONIQUE SOUS  
IRRADIATION.

La présente invention se rapporte à de nouveaux monomères,  
5 oligomères et polymères porteurs de fonctions époxy cycloaliphatiques,  
capables d'être polymérisés sous irradiation, ainsi qu'à des revêtements  
présentant, par comparaison avec les systèmes polymérisables  
cationiquement connus jusqu'à présent, une résistance améliorée aux  
solvants, obtenus par polymérisation cationique de compositions contenant  
10 lesdits monomères, oligomères et polymères porteurs de fonctions époxy  
cycloaliphatiques.

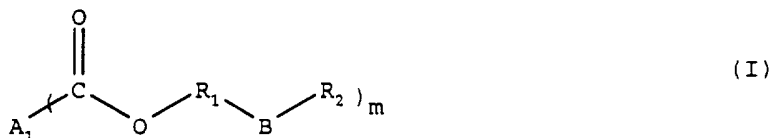
L'industrie des revêtements est en permanence à la recherche de  
matériaux présentant une meilleure résistance aux agressions chimiques  
et, en particulier, aux solvants, détergents, nettoyants, décapants et  
15 autres substances capables d'attaquer les surfaces et d'en modifier les  
qualités essentielles de couleur, de durabilité, de porosité, etc. Par  
ailleurs cette même industrie est aussi à la recherche de matériaux qui,  
tout en possédant la résistance améliorée exprimée ci-dessus, soient  
polymérisables sous forme de revêtement, en couche mince ou épaisse, en  
20 ayant recours soit au durcissement thermique soit à l'une des techniques  
d'irradiation telles que le rayonnement ultraviolet ou bien les  
radiations ionisantes telles que rayons gamma, rayon X ou faisceau  
d'électrons. Ces techniques ont en effet acquis dans l'industrie une  
réputation bien établie de fiabilité et de productivité grâce aux  
25 vitesses élevée de polymérisation qu'elles permettent d'atteindre et à la  
régularité des caractéristiques de revêtements ainsi obtenus.

Des revêtements ont déjà été obtenus par polymérisation de  
compositions contenant des oligomères et polymères, notamment polyesters  
et polyethers porteurs de fonctions époxy cycloaliphatiques. Ainsi le  
30 brevet US-A-3.968.135 décrit la promotion catalytique de la réaction de  
composés contenant des groupes oxiranes avec des composés carboxyliques  
organiques au moyen d'un composé tricarboxylate de chrome III possédant  
des sites de coordination disponibles, en présence d'un système solvant  
comprenant un solvant neutre et un solvant de coordination. Ce procédé  
35 est appliqué à la réaction soit d'un composé mono-époxy avec un acide di-  
ou polycarboxylique soit d'un diépoxyde avec un monoacide. En  
particulier ce document décrit que l'époxyde peut être le dicyclohexène  
carboxylate époxydé et que l'acide polyfonctionnel peut être un polyester  
ou polyéther à terminaison carboxy. Cependant le rapport molaire entre

les composés à faire réagir est tel que toutes les fonctions acides disponibles, conduisent à la réticulation immédiate et complète du matériau obtenu. Ainsi les exemples de ce document décrivant plus spécifiquement des systèmes triépoxyde/diacide et triacide/diépoxyde  
 5 capables de réticuler à 75°C en 15 minutes seulement. Ces systèmes peuvent être utilisés, sous forme de solutions ou d'émulsions, comme compositions de revêtement. Aucune mention d'un photoinitiateur cationique n'est présente dans ce document.

Toutefois pour un certain nombre de créneaux d'application, ces  
 10 polymères n'offrent pas l'ensemble du compromis de propriétés désirées. Pour ces applications, on souhaiterait d'autre part disposer de compositions à base de polyacrylates, de polyuréthanes ou de l'un ou l'autre des monomères entrant dans la constitution de ces polymères. Pour l'ensemble de ces compositions partant de différents polymères de  
 15 base, on souhaiterait enfin un aptitude satisfaisante à polymériser sous irradiation, notamment par l'effet de rayonnement ultraviolet ou de radiations ionisantes dans les conditions industrielles courantes.

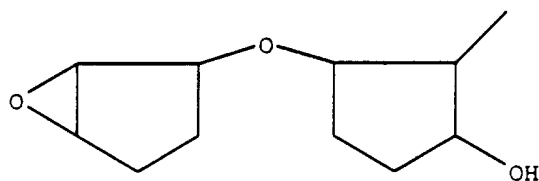
Pour résoudre les problèmes exposés ci-dessus, la présente invention propose une nouvelle catégorie de monomères, oligomères et  
 20 polymères choisis parmi ceux de formule générale (I):



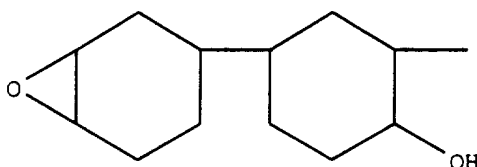
dans laquelle:

- A<sub>1</sub> est choisi parmi les séquences polyesters ayant un poids moléculaire compris entre 250 et 10000 environ, les séquences  
 25 polyuréthanes ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5000 environ, les squelettes hydrocarbonés d'un acide mono- ou polycarboxylique, et les produits d'addition d'un acide polycarboxylique et d'un diépoxyde cycloaliphatique, lesdits produits d'addition étant de préférence obtenus par réaction de x  
 30 moles de diépoxyde cycloaliphatique avec x + 2 moles de diacide carboxylique,
- m est un nombre de 1 à 6,
- R<sub>1</sub> est un groupe cycloaliphatique porteur d'un groupe hydroxyle situé en α de l'atome d'oxygène auquel est lié R<sub>1</sub> et le cas échéant  
 35 porteur de substituant(s),

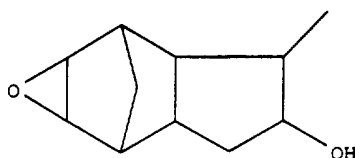




(III)



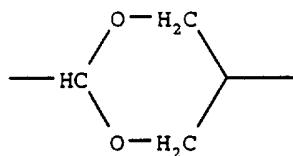
(IV)



(V)

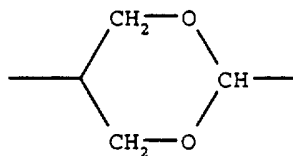
L'élément B peut également consister en un radical hydrocarboné  
 5 linéaire, ramifié ou cyclique pouvant comprendre un ou plusieurs atomes  
 d'oxygène et/ou de silicium dans la chaîne carbonée. A titre d'exemples  
 de tels radicaux B on peut citer:

- des groupes alkylènes  $-(CH_2)_n-$  dans lesquels n est un nombre entier de 1 à 12 environ,
- 10 - un groupe  $-CH=CH-$
- un groupe de formule



(VI)

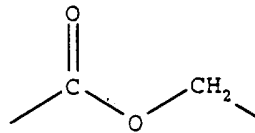
ou



(VII)

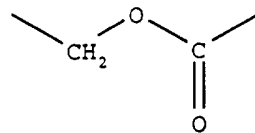
- 15 - un groupe de formule

5



(VIII)

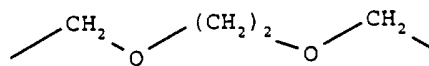
ou



(IX)

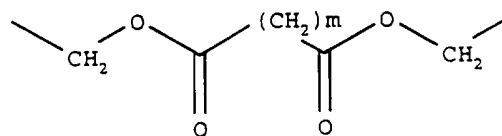
- un groupe de formule (X)

5



(X)

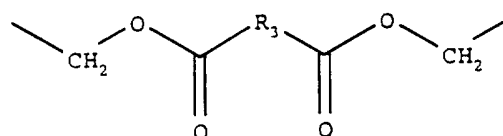
- un groupe de formule (XI)



(XI)

dans laquelle m est un nombre entier de 0 à 20 environ, de  
préférence de 1 à 6,

10 - un groupe de formule (XII)

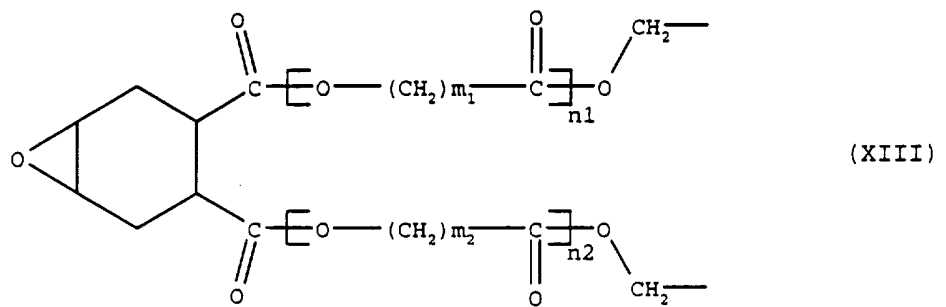


(XII)

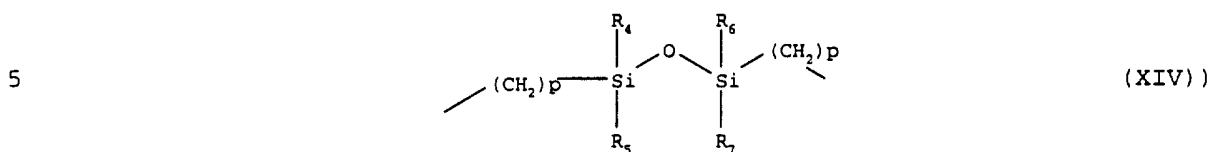
dans laquelle R<sub>3</sub> est un radical cycloaliphatique tel que  
1,4-cyclohexane, 1,3-cyclohexane, 1,2-cyclohexane et similaires,  
ledit radical cyclique pouvant le cas échéant porter un groupe  
oxiranne

15

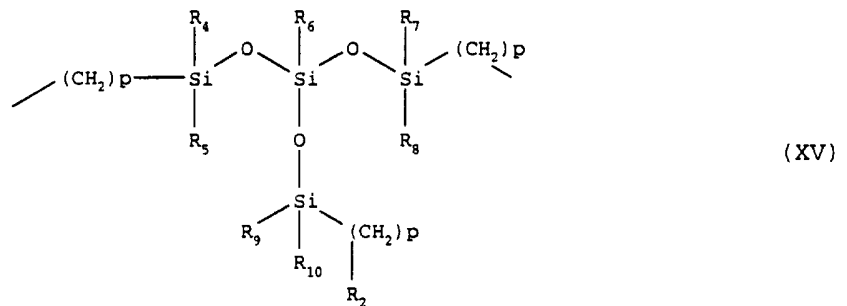
- un groupe de formule (XIII)



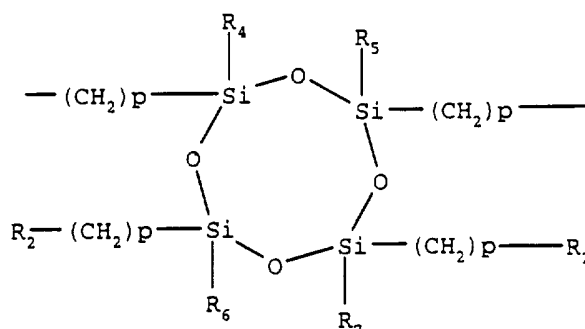
dans laquelle  $m_1$  et  $m_2$  sont chacun un nombre entier de 1 à 6 environ, et  $n_1$  et  $n_2$  sont chacun un nombre entier de 0 à 2 - un groupe de formule (XIV)



dans laquelle  $p$  est un nombre entier de 1 à 10 environ, de préférence de 1 à 3,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont chacun choisis indépendamment parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, 10 - un groupe de formule (XV)



dans laquelle  $p$  est un nombre entier de 1 à 10 environ, de préférence 1 à 3,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  et sont chacun choisis indépendamment, parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, et  $R_6$  est choisi parmi 15 les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle, et les radicaux aryles ayant de 6 à 9 atomes de carbone, de préférence le radical phényle, et  $R_2$  a la même signification que dans la formule (I) ci-dessus, 20 - un groupe de formule (XVI)



(XVI)

dans laquelle  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont chacun choisis indépendamment, parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence le radical méthyle,  $p$  est un nombre entier de 1 à 20 environ, de préférence 1 à 6, et  $R_2$  a la même signification que dans la formule (I) ci-dessus,

Comme indiqué précédemment,  $A_1$  peut être le squelette hydrocarboné d'un acide mono- ou polycarboxylique, de préférence choisi parmi les monoacides aliphatiques saturés comme l'acide laurique ou l'acide stéarique ou insaturés comme l'acide oléique, les diacides aliphatiques saturés ou insaturés ayant de 4 à 40 atomes de carbone environ tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide glutarique, l'acide azélaïque, l'acide décanedicarboxylique et l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique et les acides dimères, les diacides aromatiques tels que l'acide téréphtalique et l'acide isophtalique, les triacides carboxyliques tels que l'acide citrique et les acides trimères pouvant comporter jusqu'à 60 atomes de carbone.

$A_1$  peut alternativement être une séquence polyester de poids moléculaire compris entre 250 et 10000 environ, de préférence entre 1000 et 5000, résultant de la polycondensation d'au moins un acide dicarboxylique aliphatique ou aromatique ou l'anhydride correspondant et d'au moins un polyol. Ce polyol peut être un glycol ou polyol tri-, tétra-, penta- ou hexahydroxylé tel que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le triméthylpropane, le ditriméthylpropane, le triméthyloléthane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol et le 1,3,5-tris(2-hydroxyéthyl)-1,3,5-triazine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione (ou tris(2-hydroxyéthyl)-isocyanurate. Il peut aussi s'agir d'un diol cycloaliphatique tel que le 2,2-[bis(4-hydroxycyclohexyl)]propane (ou bisphénol A hydrogéné), le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,4-cyclohexanediol, le 2,2,4,4-

tétraméthyl-1,3-cyclobutanediol, le 4,8-bis(hydroxyméthyl)tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]décane (ou tricyclodécanediméthanol). Comme acide dicarboxylique (ou anhydride correspondant) utilisable dans la constitution de ce polyester on peut  
5 citer l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et l'acide 1,4,5,6,7,7-hexachloro-5-norbornène-2,3-dicarboxylique, l'anhydride succinique, l'anhydride maléïque ainsi que les anhydrides triméllitique et tétrachlorophtalique.

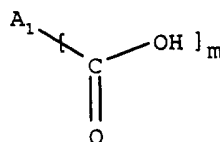
10 A<sub>1</sub> peut enfin être une séquence polyuréthane de poids moléculaire compris entre 500 et 5000 environ, de préférence entre 1500 et 4000, résultant de la polycondensation d'au moins un polyisocyanate organique et d'au moins un acide polyhydroxylé. Comme exemple d'un tel acide on  
15 peut citer l'acide dihydroxyméthylpropionique. Pour cette polycondensation on peut en outre employer un polyol tel que celui retenu pour la constitution du polyester décrit ci-dessus.

Comme polyisocyanates organiques utilisables dans la constitution de ce polyuréthane on peut citer des composés comprenant au moins deux fonctions isocyanates par molécule tels qu'un polyisocyanate aliphatique,  
20 cycloaliphatique ou aromatique. Comme exemples de diisocyanates aliphatiques appropriés, on peut mentionner les 1,4-diisocyanatobutane, 1,6-diisocyanatohexane, 1,6-diisocyanato-2,2,4-triméthylhexane et 1,12-diisocyanatododécane. Les diisocyanates cycloaliphatiques particulièrement appropriés comprennent les 1,3- et 1,4-  
25 diisocyanatocyclohexane, 2,4-diisocyanato-1-méthylcyclohexane, 1,3-diisocyanato-2-méthylcyclohexane, 1-isocyanato-2-(isocyanatométhyl)cyclopentane, 1,1'-méthylènebis[4-isocyanatocyclohexane], 1,1'-(1-méthyléthylidène)bis[4-isocyanatocyclohexane], 5-isocyanato-1-isocyanatométhyl-1,3,3-  
30 triméthylcyclohexane (diisocyanate d'isophorone), 1,3- et 1,4-bis(isocyanatométhyl)cyclohexane, 1,1'-méthylènebis[4-isocyanato-3-méthylcyclohexane] et 1-isocyanato-4(ou 3)-isocyanatométhyl-1-méthylcyclohexane. Les diisocyanates aromatiques particulièrement appropriés comprennent les 1,4-diisocyanatobenzène, 1,1'-méthylènebis[4-  
35 isocyanatobenzène], 2,4-diisocyanato-1-méthylbenzène, 1,3-diisocyanato-2-méthylbenzène, 1,5-diisocyanatonaphtalène, 1,1'-(1-méthyléthylidène)bis[4-isocyanatobenzène], 1,3- et 1,4-bis(1-isocyanato-1-méthyléthyl)benzène. Des polyisocyanates aromatiques ou aliphatiques contenant 3 groupes isocyanates ou plus peuvent aussi être utilisés,

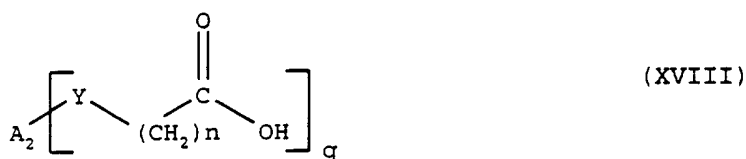
comme par exemple le 1,1',1"-méthylidynetris[4-isocyanatobenzène], le trimère de l'hexaméthylènediisocyanate et les polyisocyanates de polyphényl polyméthylène obtenus par phosgénéation de condensats aniline/formaldéhyde. La quantité totale de polyisocyanate organique  
5 peut être de 10 à 60% en poids du polyuréthane de la séquence A<sub>1</sub>.

Comme indiqué précédemment, A<sub>2</sub> est une séquence polymère comprenant au moins des unités récurrentes provenant d'au moins un monomère vinylique, en particulier d'esters acryliques ou méthacryliques. Cette séquence peut être un homopolymère d'un tel ester ou bien un copolymère,  
10 le plus souvent statistique, de plusieurs tels esters, ou encore un copolymère d'au moins un ester (méth)acrylique et d'un (ou plusieurs) monomère(s) vinylaromatique(s) copolymérisable(s) avec ledit ester (méth)acrylique. Comme esters acryliques et méthacryliques pouvant entrer dans la composition de la séquence A<sub>2</sub> on peut citer les acrylates  
15 et méthacrylates ayant de 1 à 20 atomes de carbone environ dans le radical ester, tels que les acrylates de méthyle, d'éthyle, d'isopropyle, de n-propyle, d'isobutyle, de n-butyle, de ter-butyle, de 2-éthylhexyle et de n-octyle ainsi que les méthacrylates de n-pentyle, n-hexyle, de n-octyle, de n-dodécyle, de n-tétradécyle, d'isobornyle, de méthyle et  
20 d'éthyle et des (méth)acrylates hydroxylés tels que ceux d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle. Comme autres monomères vinyliques pouvant entrer dans la composition de la séquence A<sub>2</sub> on peut citer principalement les (méth)acrylamides, des monomères vinylaromatiques tels que le styrène, le vinyltoluène, l'α-méthylstyrène et les styrènes substitués (notamment par  
25 un ou plusieurs atomes d'halogène) similaires, et d'autre part l'acétate de vinyle.

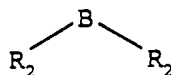
Selon un autre aspect, la présente invention concerne aussi un procédé de préparation des monomères, oligomères et polymères de formules (I) et (II), comprenant la réaction d'un composé monomère ou polymère de  
30 formule générale (XVII)



dans laquelle A<sub>1</sub> et m sont comme définis dans la formule (I) (en vue de l'obtention des composés de formule I) ou bien de formule générale (XVIII)



dans laquelle  $\text{A}_2$ ,  $\text{Y}$ ,  $q$  et  $n$  sont comme définis dans la formule (II) (en vue de l'obtention des composés de formule II) avec un diépoxyde cycloaliphatique de formule générale (XIX)



5 dans laquelle  $\text{B}$  et  $\text{R}_2$  sont comme définis dans les formules (I) et (II), le rapport molaire du diépoxyde (XIX) au monomère ou polymère de formule (XVII) ou (XVIII) étant tel qu'au moins une fonction époxyde du composé (XIX) reste disponible pour une autre réaction ultérieure éventuelle.

Le trait distinctif du procédé selon l'invention réside dans le  
 10 fait que, contrairement notamment à l'enseignement du brevet US-A-3.968.135, les conditions réactionnelles sont choisies de telle sorte que la réaction avec la (les) fonction(s) acide carboxylique présente(s) dans le monomère ou polymère (XVII) ou (XVIII) conduise à l'obtention de produits renfermant au moins une fonction époxy cycloaliphatique. Plus  
 15 particulièrement, on préfère utiliser au moins 2 équivalents d'époxy pour 1 équivalent d'acide carboxylique.

Les composés de formule (XVII) sont choisis parmi:

- les acides mono- ou polycarboxyliques dont  $\text{A}_1$  constitue le squelette hydrocarboné et dont plusieurs exemples ont été cités ci-  
 20 dessus à l'occasion de la définition de  $\text{A}_1$ .
- les polyesters à terminaison carboxy dont  $\text{A}_1$  constitue la séquence polyester et dont plusieurs exemples ont été cités ci-dessus à l'occasion de la définition de  $\text{A}_1$ . Leur obtention est bien connue de l'homme de métier et leur indice d'acide varie le plus souvent  
 25 de 5 à 450 mgKOH/g environ.
- les polyuréthanes renfermant une fonction carboxy dont  $\text{A}_1$  constitue la séquence centrale, dont plusieurs exemples ont été cités ci-dessus à l'occasion de la définition de  $\text{A}_1$  et dont l'obtention est bien connue de l'homme de métier.

30 Les composés de formule (XVIII) sont, de manière bien connue de l'homme du métier, obtenus par homopolymérisation ou copolymérisation radicalaire d'au moins un ester acrylique ou méthacrylique et, le cas

échéant, d'au moins un monomère vinylaromatique, en présence d'au moins un initiateur de radicaux libres de type peroxyde organique (tel que le peroxyde de benzoyle) ou composé diazoïque tel que le 1,1'-azo-bis(2-méthylbutyronitrile), et d'au moins un agent de transfert de chaîne

5 comprenant une fonction acide carboxylique ou bien en présence d'un initiateur de type diazoïque comportant une fonction acide carboxylique tel que le 4,4'-azobis(acide 4-cyanovalérique) ou bien ces deux composés utilisés en combinaison. Comme exemples d'agents de transfert de chaîne, on peut citer des acides mercaptocarboxyliques ayant de 2 à 16 atomes de

10 carbone tels que l'acide mercaptoacétique, les acides mercapto-2 et mercapto-3 propioniques, l'acides mercapto-2 benzoïque, l'acide mercapto-succinique, l'acide mercaptoisophtalique et similaires. L'homme du métier sait bien régler le poids moléculaire des polymères de formule

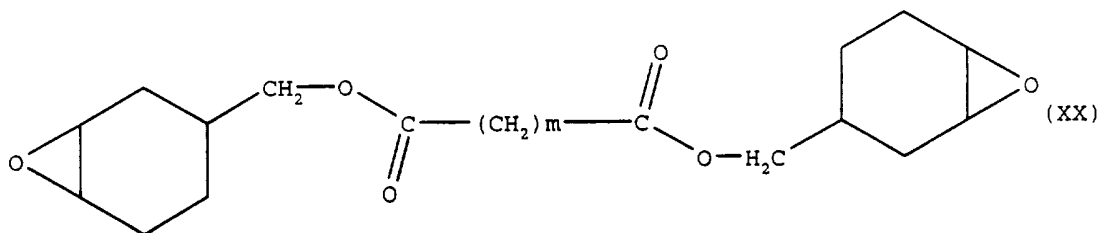
(XVIII) par le choix, en nature et en quantité, de l'initiateur de

15 radicaux libres et de l'agent de transfert de chaîne ainsi que des conditions, notamment de température, de la polymérisation. Pour la mise en oeuvre de la présente invention, on préfère généralement choisir des polymères (XVIII) de poids moléculaire allant de 5000 à 20000 environ.

Les composés de formule (XIX) mis en oeuvre dans le procédé selon

20 l'invention sont bien connus de l'homme du métier et peuvent être choisis notamment parmi:

- les diépoxydes d'esters cycloaliphatiques d'acides dicarboxyliques tels que ceux de formule (XX)

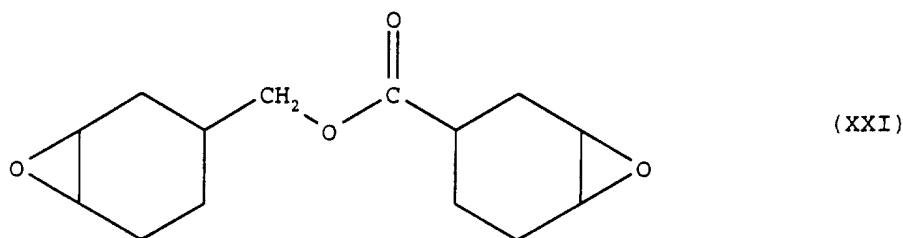


25 dans laquelle m est un nombre entier de 0 à 20 environ, de préférence de 1 à 6, et chacun des atomes de carbone des cycles aliphatiques peut porter un ou deux substituants de préférence hydrocarbonés et de préférence peu encombrés stériquement tels que

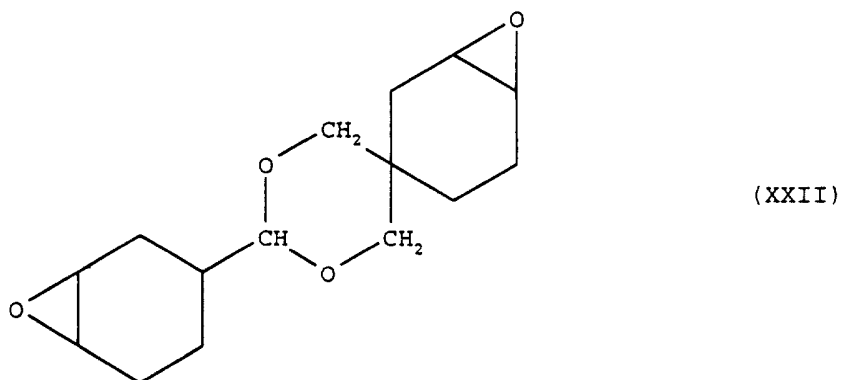
des radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 9 atomes de carbone

30 environ. Des exemples spécifiques de tels diépoxydes de formule (XX) sont les bis(3,4-époxy cyclohexylméthyl)oxalate, bis(3,4-époxy cyclohexylméthyl)adipate, bis(3,4-époxy-6-méthylcyclohexyl-méthyl)adipate, et bis(3,4-époxy cyclohexylméthyl)pimelate.

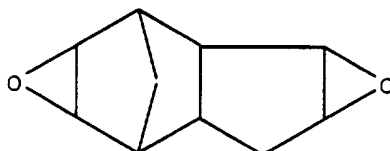
- les 3,4-époxycyclohexylméthyl-3,4-époxycyclohexane carboxylates de formule (XXI)



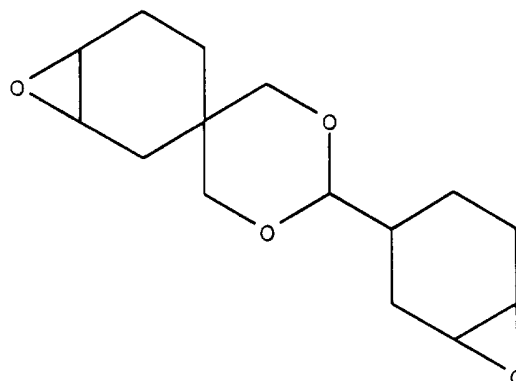
- 5 dans laquelle chacun des atomes de carbone des cycles aliphatiques peut porter un ou deux substituants de préférence hydrocarbonés et de préférence peu encombrés stériquement tels que des radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 9 atomes de carbone. Des exemples spécifiques de tels diépoxydes de formule (XXI) sont les 3,4-époxycyclohexylméthyl-3,4-époxycyclohexane carboxylate, 3,4-époxy-1-méthylcyclohexylméthyl-3,4-époxy-1-méthylcyclohexane carboxylate, 10 6-méthyl-3,4-poxycyclohexylméthyl-6-méthyl-3,4,-epoxycyclohexane carboxylate, 3,4-époxy-3-méthylcyclohexylméthyl-3,4-époxy-3-méthylcyclohexane carboxylate, 3,4-époxy-5-méthylcyclohexylméthyl-3,4-époxy-5-méthylcyclohexane carboxylate.
- 15 - les diépoxydes de formules (XXII)



- 20 dans laquelle chacun des atomes de carbone des cycles aliphatiques peut porter un ou deux substituants de préférence peu encombrés stériquement tels que des radicaux alkyles linéaires ayant de 1 à 9 atomes de carbone environ ou des atomes d'halogène;
- le 1,2,5,6-diépoxy-4,7-méthano-perhydroindène de formule (XXIII)



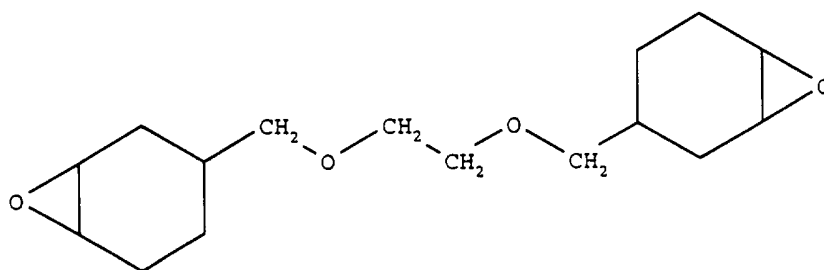
- le 2-(3,4-époxy-cyclohexyl)-3',4'-époxy-1,3-dioxane-5-spirocyclohexane de formule



(XXIV)

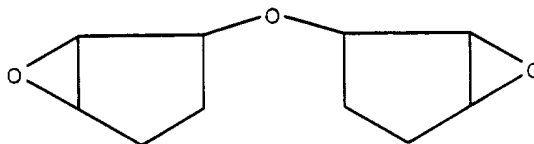
- le 1,2-éthylènedioxy-bis(3,4-époxy-cyclohexylméthane) de formule

5

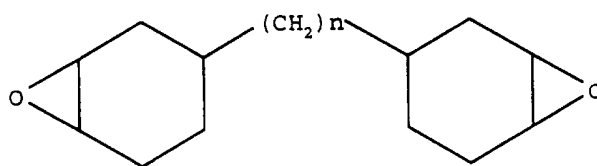


(XXV)

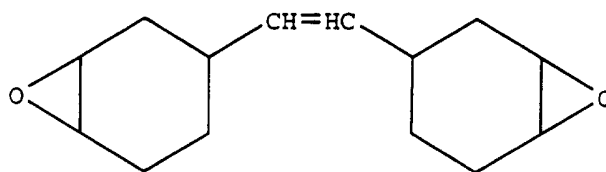
- le di-(2,3-époxy-cyclopentyl)éther de formule (XXVI)



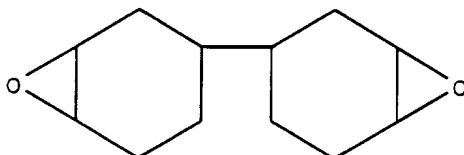
- les diépoxy-cyclohexanes de formules



(XXVII)

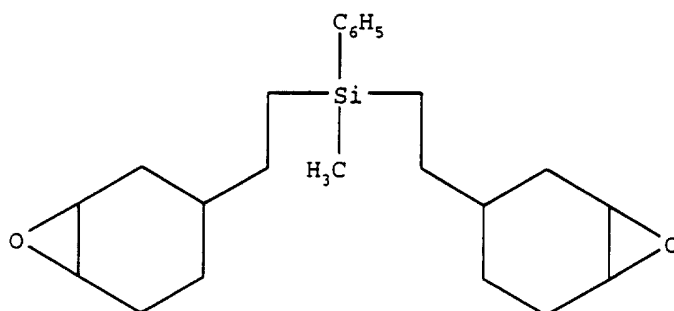


(XXVIII)

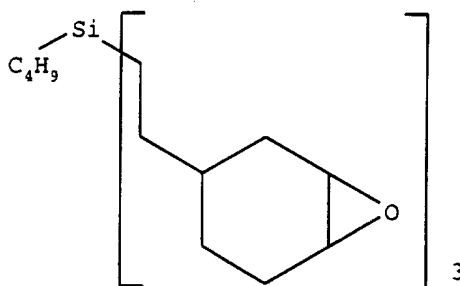


(XXIX)

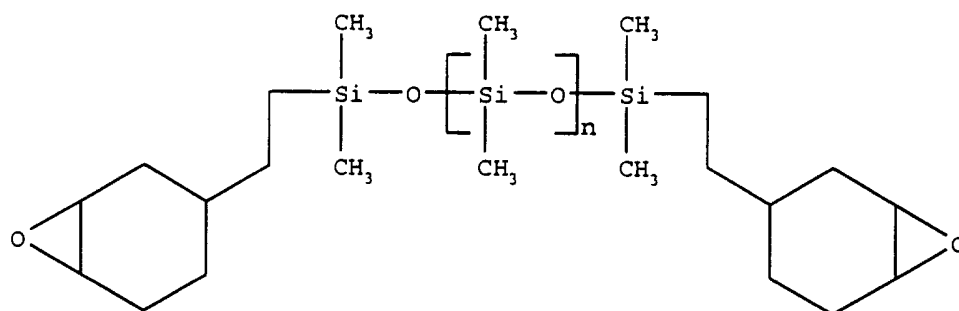
- les diépoxyhexanes porteurs de silicium de formules



(XXX)

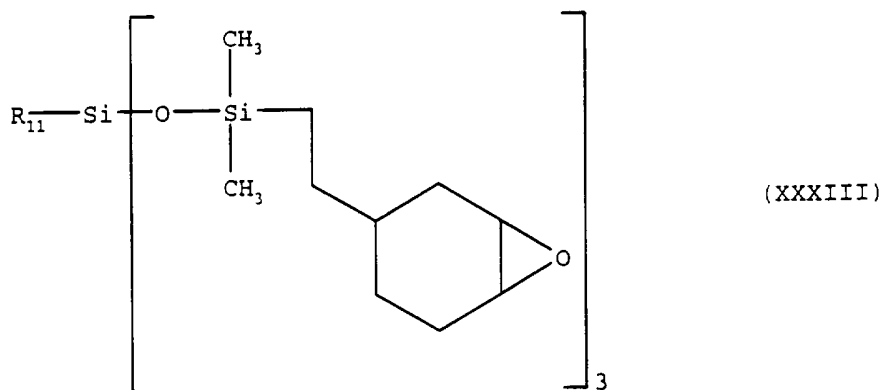


(XXXI)



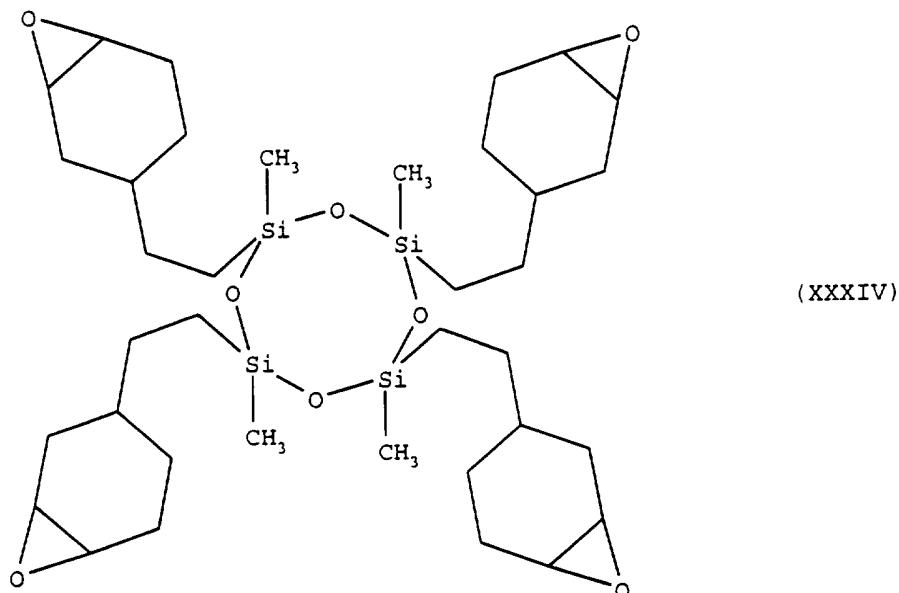
(XXXII)

dans laquelle n est un nombre entier de 0 à 10 environ



dans laquelle  $R_{11}$  est choisi parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone (notamment le groupe méthyle) et les radicaux aryles ayant de 6 à 9 atomes de carbone (notamment le groupe phényle), et

5



Les composés de formules (XXX) à (XXXIV) peuvent être préparés notamment selon l'enseignement de Crivello, J.V.; Lee, J.L.; J. Polym. Sci., Poly. Chem 1990, Vol. 28, 479-503 et Crivello, J.V. Adv. in Polym. Sci., 1984, 62, 1.

10

La réaction du procédé selon l'invention pour l'obtention des composés de formule (I) et (II) est effectuée de préférence en présence d'au moins un solvant et avec application de la chaleur. On choisira de préférence comme solvant un composé capable de procurer une bonne solvatisation du groupe carboxyle présent dans les composés de formule (XVII) et (XVIII). A titre d'exemple on citera les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène et le xylène. La température

15

réactionnelle sera naturellement choisie en fonction de la température d'ébullition du solvant retenu et sera le plus souvent comprise dans une gamme allant de 100°C à 150°C environ. Le degré d'avancement de la réaction peut être suivi par tout moyen connu, tel que notamment la  
5 mesure de l'indice d'acide du milieu réactionnel. On considère en général la réaction comme achevée lorsque cet indice devient inférieur ou égal à 5 mg KOH/g.

La réaction du procédé selon l'invention peut, si désiré, être accélérée par la présence d'une quantité catalytique d'un composé connu  
10 pour faciliter et promouvoir la réaction entre la fonction époxyde et la fonction acide carboxylique. Comme tels composés on peut citer d'une part des catalyseurs à base de métal de transition tel que le chrome, par exemple le chlorure ou un tricarboxylate de chrome trivalent, le cas échéant dilué dans un ou plusieurs esters d'acide phtalique et d'alcools  
15 ayant de 6 à 20 atomes de carbone environ. Comme tricarboxylate de chrome III, on peut citer notamment le butyrate, le pentanoate, l'hexanoate, l'éthyl-2-hexanoate, le décanoate, l'oléate, le stéarate, le tolerate, le crésylate, le benzoate, les alkylbenzoates, les alkoxybenzoates et les naphtésates. Comme catalyseur on peut également  
20 citer des halogénures d'ammonium quaternaires tels que le chlorure de benzyltriméthyl ammonium ou encore le chlorure ferrique. Par quantité catalytique on entend généralement l'emploi d'une proportion allant jusqu'à environ 0,2% en poids de ce promoteur par rapport à la somme du monomère ou polymère de formule (XVII) ou (XVIII) et du diepoxyde  
25 cycloaliphatique de formule (XIX).

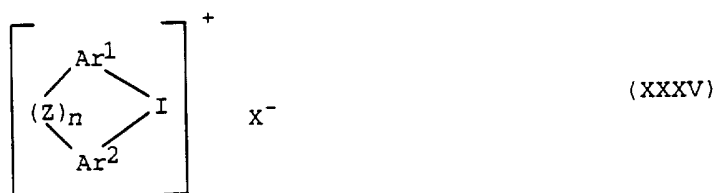
Selon encore un autre aspect, la présente invention concerne la polymérisation sous irradiation d'un monomère, oligomère ou polymère de formule (I) ou de formule (II). En effet, compte tenu de l'existence de fonctions époxy libres dans le groupe R<sub>2</sub> de ces composés, ceux-ci se  
30 prêtent bien à la polymérisation sous irradiation, pour laquelle ils montrent une aptitude particulière à des vitesses élevées et à procurer des revêtements de performances supérieures en ce qui concerne notamment la durabilité, la porosité, la résistance aux agressions chimiques (telles que dues aux solvants, détergents, nettoyeurs et décapants) et  
35 l'aspect de surface.

Ces résultats surprenants sont obtenus en polymérisant sous irradiation une composition comprenant au moins un monomère, oligomère ou polymère de formule (I) ou de formule (II) en présence d'au moins un photoinitiateur

de polymérisation cationique et le cas échéant en présence d'un autre composé cationiquement polymérisable en présence de ce photoinitiateur.

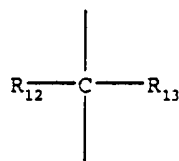
De nombreuses familles de composés connus en tant que photoinitiateurs cationiques peuvent être utilisées pour le procédé de polymérisation selon l'invention. Parmi ces composés on peut citer des sels de diazonium aromatiques d'halogénures complexes tels que notamment les tétrachloroferrates (III) de 2,4-dichlorobenzenediazonium, de p-nitrobenzenediazonium et de p-morpholinobenzenediazonium, les hexachlorostannates (IV) de 2,4-dichlorobenzenediazonium et de p-nitrobenzenediazonium, le 2,4-dichlorobenzenediazonium tetrafluoroborate, les hexafluorophosphates de p-chlorobenzenediazonium, de 2,4-dichlorobenzenediazonium, de 2,4,6-trichlorobenzenediazonium, de 2,4,6-tribromobenzenediazonium, de p-nitrobenzenediazonium, de o-nitrobenzenediazonium, de 4-nitro-o-toluènediazonium, de 2-nitro-p-toluènediazonium et de 6-nitro-2,4-xylènediazonium.

On peut également citer des sels complexes d'iodonium aromatiques de formule



dans laquelle

- 20 - Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> sont des groupes aromatiques différents ou identiques ayant de 4 à 20 atomes de carbone tels que phényle, thienyle, furanyle et pyrazolyne. Les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> peuvent le cas échéant posséder un ou plusieurs noyaux benzo accolés, par exemple naphthyle, benzothiényne, dibenzothiényne, benzofuranyle ou
- 25 dibenzofuranyle, et/ou un ou plusieurs substituants tels q'halogène, nitro, hydroxyle, carboxyle, anilino, N-alkylanilino, ester, sulfoester, amido, carbamyle, sulfanyle, alcoxy, alkyle, aryle, aryloxy, arylsulfonyl ou perfluoroalkyle.
- Z est choisi parmi les atomes d'oxygène et de soufre, la liaison
- 30 carbone-carbone, les groupes sulfone, carboxyle, sulfoxyde, amine, et les groupes de formule (XXXVI)



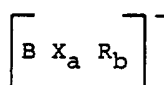
(XXXVI)

dans laquelle

- $R_{12}$  et  $R_{13}$  sont choisis parmi l'atome d'hydrogène, les radicaux alkyles comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, et les radicaux alcényles comprenant de 2 à 4 atomes de carbone,
- $n$  est égal à 0 ou 1,
- $X^-$  est un anion complexe halogéné choisi parmi le tétrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, l'hexafluoroarsenate, l'hexachloroantimonate et l'hexafluoroantimonate.

Des exemples de tels sels d'iodonium sont notamment les tétrafluoroborates de diphényliodonium, de di(4-méthylphényl)iodonium, de phényl-4-méthylphényliodonium, de di(4-heptylphényl)iodonium, de di(naphthyl)iodonium et de di(4-phenoxyphényl)iodonium tétrafluoroborate phényl-2-thienyliodonium, 2,2'-diphényliodonium, les hexafluorophosphates de di(3-nitrophényl)iodonium, de di(4-chlorophényl)iodonium, de di(4-trifluorométhylphényl)iodonium tétrafluoroborate diphényliodonium, de di(2,4-dichlorophényl)iodonium, de di(4-bromophényl)iodonium, de di(4-méthoxyphényl)iodonium, de di(3-carboxyphényl)iodonium, de di(3-méthoxycarbonylphényl)iodonium, de di(3-méthoxysulfonyl phényl)iodonium, di(4-acetamidophényl)iodonium et de di(2-benzothiényl)iodonium, le di(4-méthylphényl)iodonium hexafluorophosphate diphényliodonium hexafluoroarsenate, et le 3,5-diméthyliodonium hexafluoroantimonate.

Comme photoinitiateurs cationiques utilisables on peut encore citer des borates d'onium dont la partie cationique comprend un sel d'onium tel que décrit dans les brevets US-A-4.026.705; 4.032.673; 4.069.056; 4.136.102 et 4.173.476 ou bien un sel d'oxoisothiochromanium tel que décrit dans la demande de brevet WO-A-90/11303 ou encore un sel organométallique tel que décrit dans les brevets US-A-4.973.722 et 4.992.572 et dans les demandes de brevet EP-A-203.829; EP-A-323.584 et EP-A-354.181, et dont la partie borate anionique possède la formule



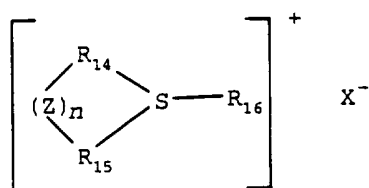
(XXXVII)

dans laquelle a et b sont des nombres entiers allant de 0 à 4 avec  $a + b = 4$ ; chaque X est un atome d'halogène avec  $a = 0$  à 3 ou un groupe fonctionnel OH avec  $a = 0$  à 2; les symboles R, qui peuvent être identiques ou différents, sont chacun:

- 5 - un radical phényle substitué par au moins un groupe accepteur d'électrons ou par au moins deux atomes d'halogène lorsque la partie cationique est un sel d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la Table Périodique (Chem. & Eng. News, vol. 63, No. 5, 26), ou bien
- 10 - un radical phényle substitué par au moins un groupe accepteur d'électrons ou un atome d'halogène lorsque la partie cationique est un sel organométallique d'un métal des groupes 4 à 10 de la Table Périodique, ou bien
- un radical aryle contenant au moins deux cycles aromatiques, le cas échéant substitué par au moins un groupe accepteur d'électrons ou
- 15 un atome d'halogène, quelle que soit la partie cationique.

Comme exemples de tels composés on peut citer notamment les tetrakis (pentafluorophényl)borates de diphényliodonium, de (4-octyloxyphényl)phényliodonium, de (dodécylphényl)iodonium, de (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>6</sup>-cumene)Fe<sup>+</sup>, de (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>6</sup>-toluène)Fe<sup>+</sup> et de (η<sup>5</sup>-Cyclopentadienyl)(η<sup>6</sup>-méthylnaphtalène)Fe<sup>+</sup>.

On peut encore citer comme photoinitiateurs cationiques utilisables des sels complexes de sulfonium aromatiques tels que ceux de formule (XXXVIII)



25 dans laquelle

- R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>, sont identiques ou différents et sont choisis parmi les groupes aromatiques ayant de 4 à 20 atomes de carbone (tels que définis précédemment pour Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub>) et les groupes alkyles ayant de 1 à 20 atomes de carbone, à la condition que l'un
- 30 au moins de R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub> soit aromatique,
- Z est défini comme dans la formule (XXXVI)
- n a pour valeur 0 ou 1, et

-  $X^-$  est un anion complexe halogéné choisit parmi le tetrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, l'hexafluoroarsenate, l'hexachloroantimonate et l'hexafluoroantimonate.

Comme exemples de ces sels on peut citer notamment les

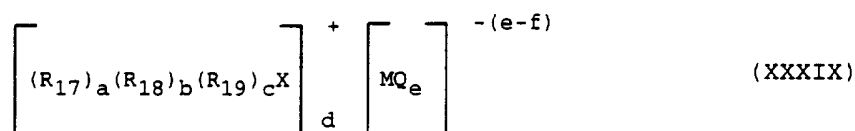
5 tetrafluoroborates de triphénylsulfonium, de méthyldiphénylsulfonium, de 4-butoxyphényldiphénylsulfonium, de 4-acétoxy-phényldiphénylsulfonium, de di(méthoxynaphthyl)méthylsulfonium, de 4-acétamidophényldiphénylsulfonium, de trifluorodiphénylsulfonium, de (10-phényl-9-oxothioxanthenium) et de (5-méthyl-10-oxothiaanthrenium), les

10 hexafluorophosphates de diméthylphénylsulfonium, de triphénylsulfonium, de tritolysulfonium, de tris(4-phénoxyphényl)sulfonium, de tris(4-thiométhoxyphényl)sulfonium, de di(carbométhoxyphényl)méthylsulfonium, de diméthyl-naphthylsulfonium, de phénylméthylbenzylsulfonium, de (10-méthylphénoxathiinium), de (10-phényl-9,9-diméthylthioxanthenium), de

15 (10-phénylthioxanthenium), de (5-méthylthianthrenium) et de (5-méthyl-10,10-dioxothianthrenium), les hexafluoroantimonates de triphénylsulfonium, d'anisyldiphénylsulfonium, de 4-chlorophényldiphénylsulfonium, de di(méthoxysulfonylphényl)méthylsulfonium et de méthyl(N-

20 méthylphénothiazinyl)sulfonium, les hexafluoroarsenates de diphénylnaphthylsulfonium et de di(4-éthoxyphényl)méthylsulfonium.

Comme photoinitiateurs cationiques utilisables on peut encore citer des sels d'onium du groupe VIa de formule générale:



25 dans laquelle:

- $R_{17}$  est un groupe aromatique monovalent ayant de 6 à 13 atomes de carbone et le cas échéant substitué,
- $R_{18}$  est un groupe aliphatique monovalent ayant de 1 à 8 atomes de carbone choisi parmi les groupes alkyle, cycloalkyle et alkyle

30 substitué,

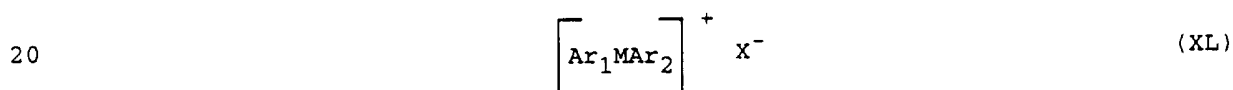
- $R_{19}$  est un groupement organique polyvalent formant une structure hétérocyclique ou à anneaux condensés choisie parmi les groupes aliphatiques ou aromatiques,
- $X$  est choisi parmi le soufre, le sélénium et le tellure,

35

- $M$  est un métal ou métalloïde,

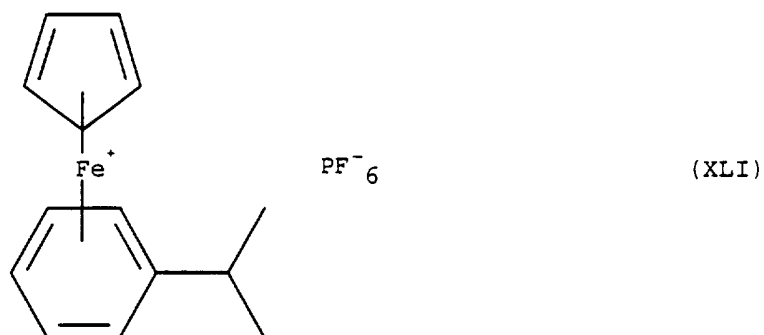
- Q est un halogène,
- a est un nombre entier allant de 0 à 3,
- b a une valeur comprise entre 0 et 2,
- c vaut soit 0, soit 1,
- 5 - la somme de a + b + c est égale à 3 ou bien à la valence de X
- d = e - f
- f a la valeur de la valence de M et est un nombre entier allant de 2 à 7,
- e est plus grand que f et est un nombre entier allant jusqu'à 8.
- 10 M peut être un métal de transition tel que l'antimoine, le fer, l'étain, le bismuth, l'aluminium, le gallium, l'indium, le titane, le zirconium, le scandium, le vanadium, le chrome, le manganèse et le césium, un métal rare comme un lanthanide (par exemple le cérium) ou un actinide (comme le thorium ou l'uranium) ou un métalloïde comme le bore, le phosphore et
- 15 l'arsenic. Les anions complexes  $[MQ_e]^{-(e-f)}$  sont par exemple  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_3^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $SnCl_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $BiCl_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $TiF_6^{2-}$  et  $ZrF_6^-$ .

Une autre famille de photoinitiateurs cationiques utilisables est constituée par les sels complexes aromatiques de métaux de transition de formule générale:

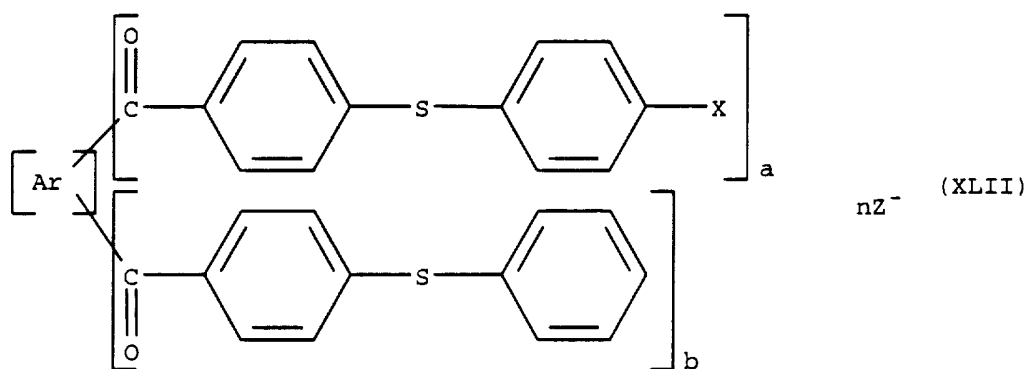


dans laquelle:

- M est un métal de transition choisi parmi l'antimoine, le fer, l'étain, le bismuth, l'aluminium, le titane, le zirconium, le vanadium, le chrome, le manganèse et le césium,
  - 25 -  $Ar_1$  et  $Ar_2$  sont des groupes définis comme dans la formule (XXXV), et
  - X est un anion complexe halogéné choisi parmi  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $AsF_3^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ ,  $SnCl_6^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $BiCl_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $TiF_6^{2-}$  et  $ZrF_6^-$ .
- Comme exemple de tels composés, on peut citer notamment le ( $\eta^5$ -2,4-
- 30 cyclopentadiène-1-yl)[(1,2,3,4,5,6- $\eta$ )-(1-méthyléthyl)-benzène]fer(1+)-hexafluorophosphate(1-) de formule:

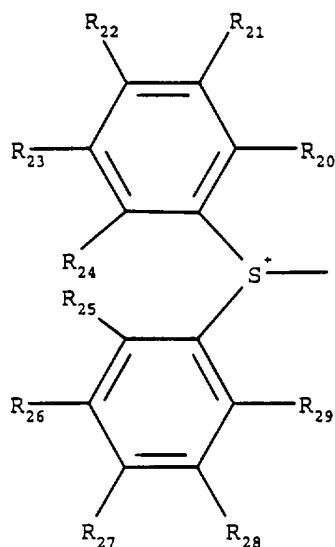


Une autre famille de photoinitiateurs cationiques utilisables est constituée par les composés de formule:



5 dans laquelle

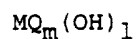
- Ar est un groupe aromatique tel que phényle, biphényle, naphthyle, le cas échéant substitué,
- X est un groupe bisphényl-sulfonio de formule



(XLIII)

dans laquelle  $R_{20}$  à  $R_{29}$  est chacun indépendamment choisi parmi les atomes d'hydrogène et d'halogène, les groupes nitro, alcoxy, alkyle, phényle, phénoxy, alkylthio, phénylthio, benzyloxy et hydroalkyle,

- 5 - a est un nombre de 1 à 4, b est un nombre de 0 à 3,  $a + b$  est un nombre de 1 à 4, n est un nombre de 1 à 4, et  
 - Z est un halogénure de formule



(XLIV)

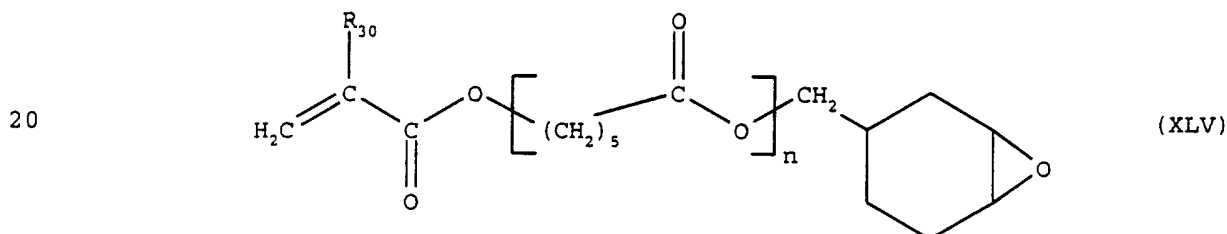
10 dans laquelle M est choisi parmi les atomes de bore, de phosphore, d'arsenic et d'antimoine, Q est un halogène, m est un nombre de 3 à 6, l est 0 ou 1 et  $m + 1$  est un nombre de 4 à 6.

Comme indiqué précédemment, la polymérisation sous irradiation du composé de formule (I) ou (II) peut être effectuée en présence d'un autre composé polymérisable cationiquement au moyen du même photoinitiateur;  
 15 c'est-à-dire dans ce cas le procédé selon l'invention consiste à polymériser sous irradiation un mélange comprenant d'une part (A) un composé de formule (I) ou (II) et d'autre part (B) un tel autre composé. Afin de conserver les avantages éminents apportés, sur le plan de la vitesse de polymérisation et des performances des produits polymérisés  
 20 obtenus il est préférable qu'un tel mélange comprenne au moins 20% en poids du composé (A) et donc au plus 80% en poids du composé (B).

Des catégories variées de composés (B) peuvent convenir à la polymérisation sous irradiation d'une telle composition. Leur détermination dépend essentiellement d'une part de leur aptitude à la  
 25 polymérisation sous irradiation en présence du photoinitiateur cationique

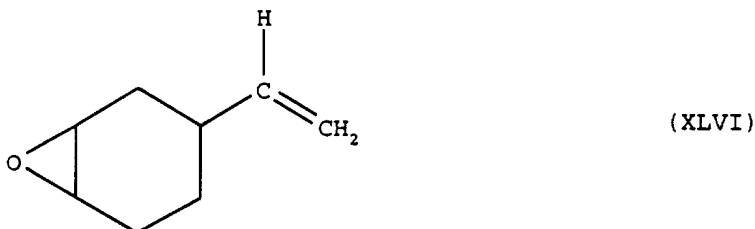
choisi et d'autre part de leur miscibilité avec le composé (A) de formule (I) ou (II) retenu. A titre d'exemples non exhaustifs de tels composés (B) on peut donc citer:

- des monoépoxydes non cycloaliphatiques, par exemple des monoépoxydes aliphatiques mono- ou multifonctionnels, tels que notamment les acrylates et méthacrylates de glycidyle, de (norbornyloxy-2)-2 éthyle, de (diméthanodécahydronaphtyloxy-2)2 éthyle, de 4,5-époxyptentyle, de 5,6-époxyhexyle, de 6,7-époxyheptyle, de 7,8-époxyoctyle, de 8,9-époxynonyle, de 9,10-époxydécyle, de 11,12-époxydodécyle, de 2,3-époxybutyle, de 3-phényle, 2,3-époxypropyle et d'octahydro-2,5-méthano-2H-undéno [1,2-b] oxyrényle.
- des monoépoxydes cycloaliphatiques mono- ou multifonctionnels tels que les acrylates et méthacrylates d'hydroxy-5 (6) [époxy-2,1' éthyle]-2 bicyclo [2.2.1] heptane, de 3,4-époxycyclohexylméthyle, de 2-(1,2-époxy-4,7-méthano-perhydroiden-5(6)-yl)oxyéthyle, de 5,6-époxy-4,7-méthano-perhydroiden-2-yle, de 1,2-époxy-4,7-méthano-perhydroiden-5-yle, de 2,3-époxycyclopenténylméthyle et de polycaprolactone 3,4-époxycyclohexylméthylée de formule:

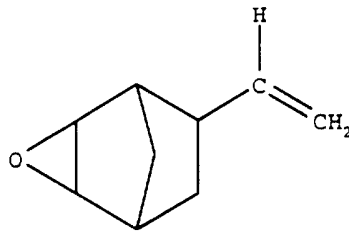


dans laquelle  $R_{30}$  est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 10 environ,

- le monoépoxyde de 4-vinyl cyclohexène de formule

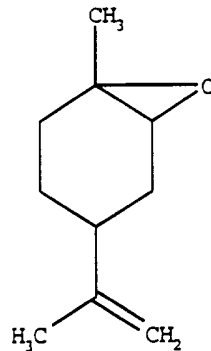


- 25 le monoépoxyde de vinyl norbornène de formule



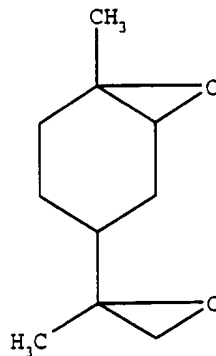
(XLVII)

le monoépoxyde de limonène de formule



(XLVIII)

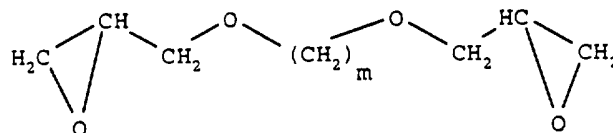
et le diépoxyde de limonène de formule



(XLIX)

5

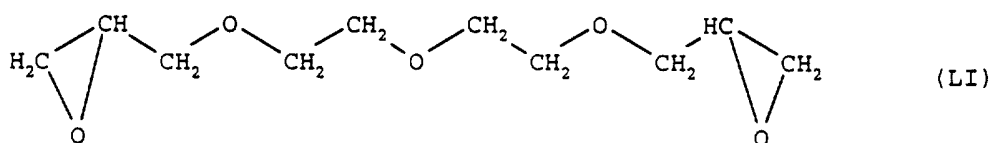
- des diépoxydes aliphatiques tels que des diglycidyléthers d'alcools polyhydriques de formule générale



(L)

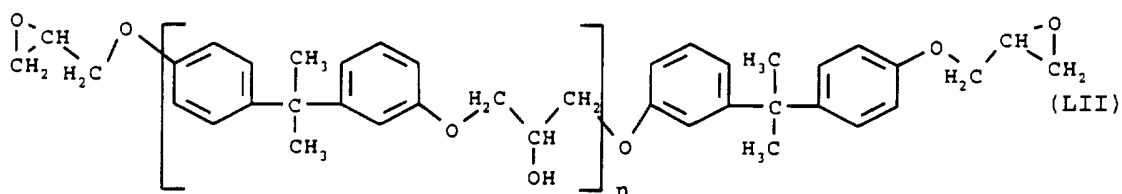
10

dans laquelle  $m$  est un nombre entier allant de 2 à 12, en particulier le diglycidyléther du 1,4-butanediol (1,4-bis(2,3-époxypropoxy)-butane), ou encore le diglycidyléther de diéthylène glycol (bis[2-(2,3-époxypropoxy)-éthyl]éther) de formule

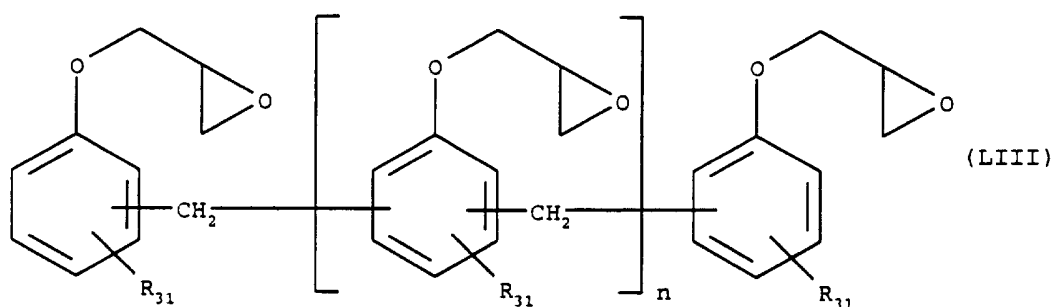


ainsi que les 2,3-bis(2,3-époxypropoxy)-1-propanol et 1,3-bis(2,3-époxypropoxy)-2-propanol.

5 des polyglycidyléthers de phénols polyhydriques possédant au moins un noyau aromatique ainsi que leurs adducts avec un oxyde d'alkylène, par exemple ceux produits par la réaction de composés de bisphénol tels que le bisphénol A, le bisphénol F et le bisphénol S ou leurs adducts d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène ou d'oxyde de butylène avec l'épichlorhydrine, les  
10 résines époxy de type novolaque, crésol-novolaque ou bromophénol-novolaque, et le triglycidyléther de trisphénolméthane. Des structures générales de ces résines polyépoxydées sont notamment représentées par les formules

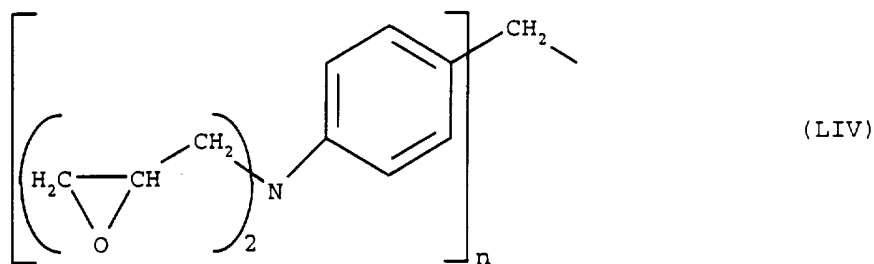


15 (pour les dérivés de bisphénol A), et

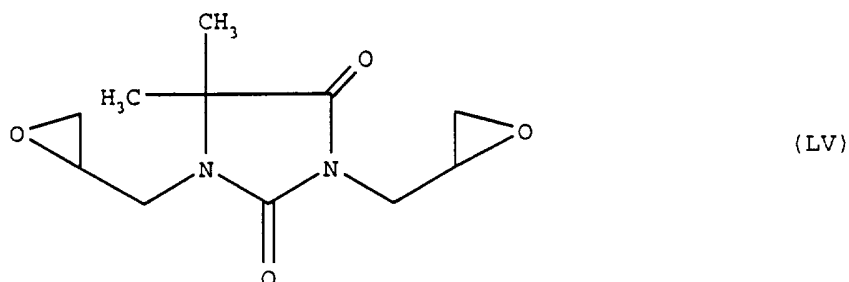


dans laquelle  $R_{31}$  est choisi parmi l'hydrogène et le groupe méthyle (pour les résines époxy-phénol et époxy-crésol novolaques).

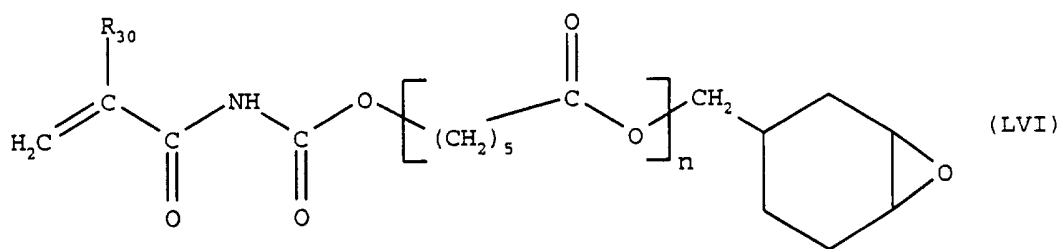
20 des résines amino-glycidylées aromatiques et hétérocycliques telles que des résines dérivées de la tétraglycidylméthylènedianiline de formule



- des résines dérivées du triglycidyl-p-aminophénol, des résines à base de triazines et des résines époxy-hydantoïne de formule



- 5 - des adducts d'époxy-alcools alicycliques et d'isocyanate (méth)acrylique ou de (méth)acrylate d'isocyanatoéthyle ou de m-isopropényl- $\alpha,\alpha$ -diméthylbenzylisocyanate tels que la N-(3,4-époxy-cyclohexyl)méthylcarbonyl(méth)acrylamide la N-(5,6-époxy-4,7-méthano-perhydroinden-2-yl)oxycarbonyl(méth)acrylamide et
- 10 l'adduct de la polycaprolactone 3,4-époxy-cyclohexylméthylée et du (méth)acrylisocyanate de formule

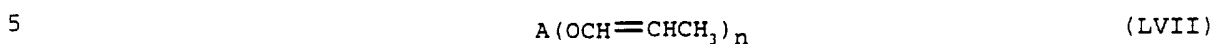


dans laquelle  $R_{30}$  est choisi parmi l'hydrogène et le radical méthyle et  $n$  est un nombre entier allant de 1 à 10.

- 15 - des dérivés époxydés de composés naturels insaturés tels que par exemple des huiles de soja époxydées et de polymères synthétiques insaturés, tels que le polybutadiène époxydé.
- des vinyléthers aliphatiques tels que le triéthylène glycol divinyl éther et l'hydroxybutylvinyléther, des vinyléthers cycliques tels
- 20 que le 1,4-cyclohexanediméthanol divinyléther, les oligomères de

l'acroléine, le 4-méthylidihydropyrane et les dérivés du 3,4-hydropyrane-2-méthanol, ainsi que des alkylvinyléthers.

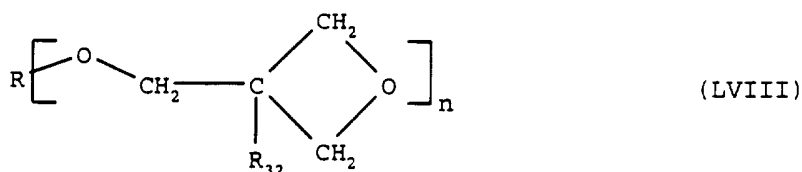
- des propényléthers tels que le propényléther du carbonate de propylène et des composés de formule



dans laquelle n est un nombre entier allant de 1 à 6 et A est choisi parmi des éthers cycliques, des polyéthers et des alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques possédant de 2 à 20 atomes de

10 dipropenoxyéthane; 1,4-dipropenoxybutane; 1,6-propenoxyhexane; 1,3-dipropenoxypropane; 1,4-cyclohexanediméthanol dipropenyl éther; 1,4-cyclohexanedipropenyl éther; 1,2-dipropenoxypropane; 1,10-dipropenoxydecane; 1,8-dipropenoxy-octane; 1,2,3-tripropenoxypropane; 1,2,3,4-tetrapropenoxybutane; sorbitol  
15 hexapropenyl éther; triméthylolpropane tripropenyléther; pentaerythritol tetrapropenyl éther; 1,2-dipropenoxy-cyclopentane; 1,3-dipropenoxyperfluoropropane; diéthylèneglycol dipropenyl éther; tétraéthylèneglycol dipropenyl éther; et 3,4-dipropenoxytetrahydro-  
furane

20 - des oxétanes tels que le 3,3-bischlorométhoxyétane, des 4,4-dialkyl-2-alcoxyoxétanes, des composés de formule



dans laquelle R est un groupe arylène (par exemple phénylène),  $\text{R}_{32}$  est choisi parmi l'hydrogène et les radicaux méthyle et éthyle et n  
25 est un nombre entier au moins égal à 2, ainsi que des oxétanes substitués tels que ceux divulgués dans le brevet US-A-5463084.

La quantité de photoinitiateur cationique à utiliser pour la mise en oeuvre du procédé de polymérisation par irradiation est à rapporter à la quantité de matière organique polymérisable, c'est-à-dire au poids  
30 combiné du composé (A) de formule (I) ou (II) et du composé (B) éventuellement mélangé à ce dernier. Une proportion usuelle de photoinitiateur(s) est comprise entre environ 0,1% et environ 10% en

poids de la matière organique polymérisable, de préférence d'environ 1% à 5% en poids de ladite matière.

Selon un aspect particulier de la présente invention, la composition soumise à polymérisation sous irradiation peut en outre  
5 comprendre au moins un composé, monomère ou oligomère, tel qu'un uréthane-acrylate, un polyester-acrylate ou un époxy-acrylate, capable de durcir sous irradiation par un mécanisme de réticulation duale ou hybride. Dans ce cas, deux mécanismes de réticulation différents ont lieu soit simultanément, soit successivement: à titre d'exemple, on peut  
10 citer des composés capables de durcir par polymérisation radicalaire. Dans le cas où le photoinitiateur cationique est un sel de sulfonium aromatique, un initiateur radicalaire n'est pas nécessaire, car le photoinitiateur fournit en même temps des cations et des radicaux libres lors de sa décomposition. Alternativement il est possible de mettre en  
15 oeuvre la combinaison d'un photoinitiateur cationique tel que décrit précédemment et d'un initiateur radicalaire, tel que, par exemple, la benzophénone, le benzyl diméthylacétal, la cyclohexylphénylcétone, les thioxanthonnes et tout autre initiateur utilisé pour provoquer une polymérisation radicalaire. Les proportions respectives des deux  
20 initiateurs à utiliser et leur quantité totale variera en fonction de la formulation de la composition et de l'application envisagée.

En outre pour certains usages particuliers des produits polymérisés obtenus par le procédé d'irradiation selon l'invention, il peut être utile d'ajouter à la composition polymérisable comprenant les composés  
25 (A) et (B) au moins un composé hydroxylé capable d'abaisser la viscosité de la composition (par exemple l'éthanol) et/ou au moins un composé polyhydroxylé ou un aldéhyde capable d'agir en tant qu'agent de transfert de chaîne ou capable de flexibiliser la composition polymérisable. Parmi ces derniers composés on peut citer notamment l'éthylène glycol, le 1,4-  
30 butanediol, le benzaldéhyde, le pentaérythritol, le triméthylolpropane ainsi que des oligomères à terminaisons hydroxyles tels que des polyesters polyols, des polyéthers polyols, des polycaprolactones hydroxylées et des polybutadiènes hydroxylés.

Pour la mise en oeuvre du procédé de polymérisation selon  
35 l'invention, on pourra avoir recours à toute méthode normale de durcissement par rayonnement actinique. Le rayonnement peut être un rayonnement ionisant (corpusculaire ou non corpusculaire) ou non ionisant. On peut employer en tant que source appropriée de rayonnement corpusculaire, toute source qui émet des électrons ou des noyaux chargés.

Un rayonnement corpusculaire peut être généré, par exemple, par des accélérateurs d'électrons (dans des conditions de voltage de 50 à 500 KeV environ et d'irradiation de 1 à 10 mégarads) tels que l'accélérateur de Van der Graff, et des éléments radioactifs, tels que le cobalt 60, le strontium 90, et analogues. On peut employer en tant que source appropriée de rayonnement non ionisant non corpusculaire, toute source qui émet un rayonnement dans le domaine de  $10^{-3}$  à 2000 angströms. Les sources appropriées incluent les lampes à vide à rayons ultraviolets, telles que les arcs à xénon ou à krypton. On peut employer en tant que source appropriée de rayonnement non ionisant, toute source qui émet un rayonnement d'environ 150 nm à environ 500 nm. Les sources appropriées incluent les arcs à mercure, les arcs à charbon, les lampes à filament de tungstène, les lampes à rayons ultraviolets, les lampes excimères et les lasers, procurant une énergie de préférence de 100 à 1000 mJ/cm<sup>2</sup> environ.

Lorsque les compositions de revêtement durcissables par rayonnement doivent être durcies par exposition à un rayonnement non ionisant, par exemple le rayonnement ultraviolet, un photoinitiateur ou photoactivateur autre que le photoinitiateur cationique décrit précédemment peut être ajouté à la composition. Des exemples bien connus incluent la 2,2-diéthoxy-acétophénone, la 2,3 ou 4-bromoacétophénone, le benzaldéhyde, la benzoïne, la benzophénone, le 9,10-dibromoanthracène, la 4,4'-dichlorobenzophénone, la 2,3-pentanedione, l'hydroxycyclohexylphénylcétone, et les (thio)xanthonés. De tels photoinitiateurs sont généralement ajoutés dans des quantités allant de 0,1% à 10% environ en poids, et de préférence de 1% à 5% en poids, sur la base du poids de la composition polymérisable.

Selon encore un autre aspect particulier de la présente invention, la composition peut aussi polymériser selon le mécanisme dit de "réticulation dans l'obscurité". Dans ce cas, contrairement à la polymérisation initiée radicalairement, la polymérisation continue après que l'exposition au rayonnement ait cessé. Ce mécanisme peut être utile dans certains cas, par exemple pour améliorer la réticulation dans les pores de substrats poreux, pour les adhésifs, les revêtements pour l'électronique, etc.

La composition soumise au procédé d'irradiation selon l'invention peut, outre le composé (A) ainsi que le cas échéant le composé (B), l'agent de transfert de chaîne ou de flexibilisation, le photoinitiateur complémentaire (dans le cas du rayonnement ultraviolet) et le photoactivateur, comprendre:

- au moins un agent mouillant ou modificateur de surface, capable d'améliorer les propriétés d'étalement du film polymère, tel qu'un produit siliconé ou fluoré ou un polyéther ou tout autre composé connu pour apporter cette propriété spécifique,
- 5 - au moins un promoteur d'adhésion connu en soi,
- au moins une charge minérale (telle que notamment le kaolin, la silice, le sulfate de baryum, le carbonate de calcium ou le talc) ou organique habituellement utilisée dans des compositions de revêtement radioréticulables,
- 10 - au moins un pigment minéral, empâté ou non dans un liant polymère organique, ou colorant organique, et
- le cas échéant, un ou plusieurs additifs choisis dans les catégories des agents antistatiques, des antimousses, des agents mouillants et des agents épaississants.

15 Les divers additifs éventuels énumérés ci-dessus seront utilisés dans le cadre de la présente invention dans les proportions déjà bien connues dans les techniques de revêtement par irradiation.

Les compositions de résine utilisées dans le procédé de polymérisation par irradiation selon l'invention peuvent être appliquées

20 sous forme de revêtement sur un support par toute méthode telle que le revêtement à la brosse, le revêtement par pulvérisation, le revêtement par la technique du rideau, etc. Le cas échéant, et en fonction des besoins de l'application précise envisagée, le support peut être soumis à une étape de traitement antérieur ou postérieur à l'irradiation telle

25 qu'un traitement thermique destiné à accélérer ou à compléter la réaction de polymérisation de la composition. Dans ce dernier cas, la température et la durée du post-traitement thermique seront choisies de manière dépendante de la nature du support considéré: la température de post-traitement sera généralement comprise entre environ 50°C et environ 300°C,

30 de préférence entre 70°C et 150°C environ, la durée de post-traitement étant généralement comprise entre quelques secondes et 24 heures environ.

Selon un autre aspect, la présente invention concerne aussi un support revêtu d'au moins une couche de composition polymérisée obtenue par le procédé d'irradiation décrit précédemment. Ce support peut être de

35 nature très variée, notamment le bois, les métaux tels que l'acier et l'aluminium, les matières plastiques telles que les polyoléfines, les polycarbonates, les polyesters saturés et insaturés, les résines phénoliques et formo-phénoliques, les polyamides, le polychlorure de

vinyle, les copolymères d'éthylène et de monomères acryliques, les polyméthacrylates, etc.

Compte tenu de leur adhésion sur des supports très variés, les compositions polymérisées à base de monomères, oligomères ou polymères de  
5 formule (I) ou de formule (II) peuvent trouver de très nombreuses applications industrielles, telles que:

- revêtements minces, épais ou semi-épais sur tous les supports précités,
- adhésifs sensibles à la pression, notamment pour la fabrication de  
10 films autocollants notamment à base de polychlorure de vinyle plastifié, polyéthylène, polypropylène, polyéthylène téréphtalate ou de papier, dans cette application on préférera avoir recours à un monomère, oligomère ou polymère de formule (II) dont la séquence A<sub>2</sub> dérive essentiellement d'un monomère acrylique,
- 15 - vernis transparents,
- mousses pour l'automobile ou films pour étiquettes en chlorure de vinyle,
- adhésifs de laminage pour laminer deux couches de matière identiques ou différentes,
- 20 - stéréolithographie, notamment pour des objets tridimensionnels,
- encres d'impression notamment pour les arts graphiques.

Les exemples suivants illustrent l'invention plus en détail. Les parties et les pourcentages sont en poids, sauf indication contraire.

#### Exemple 1

25 On prépare un polyester à terminaison carboxy en chauffant à 220°C sous atmosphère d'azote et en présence de 0,2% de tris(2-éthylhexanoate)butyl étain (commercialisé par la société M&T Chemicals Inc. sous la dénomination FASCAT 4102) un mélange de diéthylène glycol et d'un excès d'acide adipique en distillant l'eau jusqu'à obtenir un poids  
30 moléculaire de 1000 et un indice d'acide, mesuré selon la norme ASTM D 974-64, de 118 mg KOH/g.

Dans un réacteur on chauffe à reflux (120°C) un mélange de 262 g de 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexane (commercialisé par DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES sous la dénomination CELLOXIDE 2021 P) et de 231 g de  
35 toluène, auquel on ajoute lentement, pendant une heure, un mélange de 200 g de polyester à terminaison carboxy préparé précédemment ainsi que 65 g

de toluène et 0,1% d'un catalyseur commercialisé par la société AEROJET SOLID PROPULSION Company sous la dénomination AMC-2 et constitué de 5,1% de 2-éthylhexanoate de chrome dans une matrice d'esters orthophtaliques d'alcools C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>. L'agitation dans le réacteur est poursuivie à 120°C  
5 jusqu'à ce que l'indice d'acide s'abaisse jusqu'à 4 mg KOH/g. Le mélange est alors refroidi à 80 °C et le toluène est distillé sous vide poussé.

Le produit de la réaction est ensuite analysé par chromatographie de perméation de gel en utilisant:

- instrument: pompe à haute pression MERCK HITACHI L 6000 équipée  
10 d'un injecteur automatique MERCK-HITACHI AS 2000;
- colonne: 2 x PL gel 3 µm MIXED E 300 x 7,5 mm à la température de 40°C;
- détecteur: réfractomètre différentiel WATERS RI 401;
- éluent: tétrahydrofurane stabilisé;
- 15 - débit: 1 ml/minute;
- volume injecté: 100 µl;
- traitement de données: logiciel PL calibre GPC/SEC;
- étalonnage: polystyrène standard et CELLOXIDE 2021 P.

Cette analyse permet de déterminer que le produit de la réaction est  
20 constitué de 28% de CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi et de 72% de polyester à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention. Par ailleurs l'équivalent époxy déterminé selon la méthode de M. CHAKRABARTY, Analyst 95, page 85 (1970), du produit de la réaction est de 309 g.

### Exemple 2

25 On prépare un polyester à terminaison carboxy comme dans l'exemple 1 mais en poursuivant la réaction jusqu'à un poids moléculaire de 2000 et un indice d'acide de 57 mg KOH/g.

On procède ensuite à la réaction de ce polyester avec le diépoxyde CELLOXIDE 2021 P comme dans l'exemple précédent, à l'exception des  
30 quantités de polyester (412 g) et de toluène (338 g pour solubiliser le diépoxyde, 112 g pour solubiliser le catalyseur et le polyester).

Le produit final, analysé comme à l'exemple précédent, possède un équivalent époxy de 438 g et est constitué de 78% du polyester à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 22% du  
35 CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

En outre le produit de la réaction est analysé par:

- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier au moyen d'un instrument PERKIN-ELMER 1760, les spectres étant enregistrés sous forme de films sur un cristal de bromo-iodure de thallium (KRS-5) à une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Ces spectres sont caractérisés par des absorptions à  $3512\text{ cm}^{-1}$  (bande OH);  $1734\text{ cm}^{-1}$  (bande C=O de la fonction ester);  $1255$ ,  $1176$  et  $1136\text{ cm}^{-1}$  (bande C-O de la fonction ester).
- résonance magnétique nucléaire du proton, à une fréquence de 60 MHz, en utilisant  $\text{CDCl}_3$  comme solvant et le tétraméthylsilane comme référence. Le spectre résultant indique des déplacements chimiques de 1,63 ppm ( $\text{CH}_2$  acide adipique et cycloaliphatiques); 2,32 ppm ( $\text{CH}_2$  acide adipique); 3,0 ppm (époxy); 3,6 ppm ( $\text{CH}_2$  éther); 4,15 ppm ( $\text{CH}_2$  ester) et 4,7 ppm (CH ester).

#### Exemple 3

Dans un réacteur on chauffe à  $115^\circ\text{C}$  un mélange de 262 g (1 mole) du 3,4-époxy-cyclohexylméthyl-3,4-époxy-cyclohexane CELLOXIDE 2021 P, 0,1% du catalyseur AMC-2 et 195 g de toluène. A cette solution on ajoute, par petites fractions pendant une heure, 30,7 g (0,21 mole) d'acide adipique. L'agitation est poursuivie à  $115^\circ\text{C}$  jusqu'à abaisser l'indice d'acide à 1 mg KOH/g. Après refroidissement à  $80^\circ\text{C}$  et distillation du toluène sous vide poussé, le produit final est recueilli et analysé comme à l'exemple précédent. Il possède un équivalent époxy de 189 g, et se révèle constitué de 51% de diacide à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 49% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 4

On chauffe lentement à  $50^\circ\text{C}$  un mélange de 0,75 mole d'isophorone diisocyanate, 0,38 mole d'acide dihydroxyméthylpropionique et de 200 ppm de trinonylphénylphosphine. Après le pic exothermique, ce mélange est agité à  $75^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. Lorsque la réaction est complète on ajoute encore 0,75 mole de polypropylène glycol commercialisé par SHELL sous la dénomination PPG 1025 ainsi que 250 ppm de dilaurate de dibutylétain et l'agitation est poursuivie pendant 9 heures à  $85^\circ\text{C}$ , puis le polyuréthane obtenu est filtré.

Dans un réacteur, 262 g de CELLOXIDE 2021 P, 0,1% du catalyseur AMC-2 et 667 g de toluène sont chauffés à  $105^\circ\text{C}$ . A ce mélange on ajoute lentement, pendant une heure, une solution de 1606 g du polyuréthane

obtenu précédemment (ayant un indice d'acide de 17 mg KOH/g) et de 0,1% du catalyseur dans 260 g de toluène. L'agitation est poursuivie à 115°C jusqu'à l'abaissement de l'indice d'acide à 4 mg KOH/g, puis après refroidissement à 80°C le toluène est distillé sous vide poussé. Le produit final, analysé comme à l'exemple précédent, possède un équivalent

5 époxy de 1136 g, et est constitué de 93% de polyuréthane à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et 7% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 5

10 On prépare tout d'abord une solution dans 666 g de toluène d'un mélange de 500 g d'acrylate de méthyle, de 500 g de méthacrylate de n-butyle, de 25 g d'acide mercaptopropionique et de 2 g d'initiateur 1,1'-azobis(2-méthylbutyronitrile).

Dans un réacteur on introduit et on chauffe à reflux le quart de cette solution puis, après le pic exothermique, on ajoute lentement les

15 trois-quarts restants pendant 90 minutes. La solution de copolymère est alors agitée à 120°C pendant 4 heures et 2 g de l'initiateur sont ajoutés par fractions toutes les 30 minutes. Le mélange réactionnel est alors refroidi.

20 Dans un autre réacteur un mélange de 158 g de CELLOXIDE 2021 P et de 352 g de toluène sont chauffés à reflux. Une solution du catalyseur AMC-2 à 0,1% dans la solution de copolymère acrylique préparée précédemment est ensuite ajoutée lentement au mélange pendant 1 heure. L'agitation est poursuivie à 115°C jusqu'à ce que l'indice d'acide ait

25 diminué jusqu'à 2 mg KOH/g. Après refroidissement à 80°C et distillation du toluène sous vide poussé, puis évaporation, le produit final est recueilli puis analysé comme à l'exemple précédent. Son équivalent époxy est de 1225 g, et il se révèle constitué de 92% du polyacrylate à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 8% du

30 CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 6

On répète le processus opératoire de l'exemple 1, à l'exception de la préparation du polyester pour lequel le diéthylèneglycol est remplacé à raison de 16% par le triméthylolpropane et en poursuivant la réaction

jusqu'à un poids moléculaire de 2000 et un indice d'acide de 87,4mg KOH/g.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un équivalent époxy de 380g et est constitué de 79% du polyester à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 21% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 7

On prépare un polyester à terminaison carboxy comme dans l'exemple 2 mais en poursuivant la réaction jusqu'à un poids moléculaire de 3000 et un indice d'acide de 39,2mg KOH/g.

On procède ensuite à la réaction de ce polyester avec le diépoxyde CELLOXIDE 2021 P comme dans l'exemple précédent, à l'exception des quantités de polyester (627g) et de toluène (444g pour solubiliser le diépoxyde, 148g pour solubiliser le catalyseur et le polyester).

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un équivalent époxy de 568g et est constitué de 83% du polyester à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 17% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 8

On répète le processus opératoire de l'exemple 2, à l'exception du remplacement total du diéthylèneglycol par une quantité molaire équivalente de butanediol et en poursuivant la réaction jusqu'à un poids moléculaire de 2000 et un indice d'acide de 70,1mg KOH/g.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un équivalent époxy de 405g et est constitué de 78% du polyester à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 22% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 9

On répète le processus opératoire de l'exemple 3, à l'exception du remplacement total de l'acide adipique par une quantité molaire équivalente d'acide azélaïque.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un équivalent époxy de 198g et est constitué de 54% du diacide à terminaison

époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 46% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 10

On répète le processus opératoire de l'exemple 3, à l'exception du  
5 remplacement total de l'acide adipique par une quantité molaire  
équivalente d'acide décanedicarboxylique.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un  
équivalent époxy de 201g et est constitué de 54% du diacide à terminaison  
époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 46% du CELLOXIDE 2021 P  
10 n'ayant pas réagi.

#### Exemple 11

On répète le processus opératoire de l'exemple 3, à l'exception du  
remplacement total de l'acide adipique par une quantité molaire  
équivalente d'acide succinique.

15 Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un  
équivalent époxy de 187g et est constitué de 52% du polyester à  
terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 48% du  
CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 12

20 On répète le processus opératoire de l'exemple 3, à l'exception du  
remplacement total de l'acide adipique par une quantité molaire  
équivalente d'acide laurique.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un  
équivalent époxy de 232g et est constitué de 63% du monoacide à  
25 terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 37% du  
CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 13

On répète le processus opératoire de l'exemple 3, à l'exception du  
remplacement total de l'acide adipique par une quantité molaire  
30 équivalente d'acide téréphtalique.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un équivalent époxy de 196g et est constitué de 55% du diacide à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 45% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### 5 Exemple 14

On répète le processus opératoire de l'exemple 5, aux deux exceptions suivantes près:

- dans la première étape l'initiateur utilisé est le 4,4'-azobis(acide 4-cyanovalérique) commercialisé pour la société WAKO  
10 PURE CHEMICAL INDUSTRIES sous le nom Vazo 501.
- dans la dernière étape (autre réacteur), on met en oeuvre 185 g de CELLOXIDE 2021 P et 388 g de toluène.

Le produit final, analysé comme à l'exemple 1, possède un équivalent époxy de 1067 g et se révèle constitué de 91% du polyacrylate  
15 à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 9% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 15

Dans un réacteur on chauffe à 115°C un mélange de 262 g de CELLOXIDE 2021 P, 292 g (2 moles) d'acide adipique, 0,1% de catalyseur  
20 AMC-2 et 892 g de toluène. L'agitation est poursuivie jusqu'à abaisser l'indice d'acide jusqu'à 78 mg KOH/g. Puis on ajoute en une fois 786 g (3 moles) de CELLOXIDE 2021 P et l'agitation est poursuivie jusqu'à abaisser l'indice d'acide jusqu'à 1 mg KOH/g. Après refroidissement à  
25 80°C et distillation du toluène sous vide poussé, le produit final est recueilli et analysé comme aux exemples précédents. Il possède un équivalent époxy de 341 g et se révèle constitué de 80% de diacide à terminaison époxy-cycloaliphatique selon l'invention et de 20% du CELLOXIDE 2021 P n'ayant pas réagi.

#### Exemple 16

30 Diverses propriétés de formulations réticulées à partir de produits obtenus aux exemples précédents ont été testées sur des films d'épaisseur 10 µm préparés manuellement au moyen d'un filmographe à spirale sur divers substrats.

Chaque formulation testée comprend 70 parties de CELLOXIDE 2021 P, 30 parties du produit à terminaison époxycycloaliphatique (selon l'invention) d'un exemple précédent et 3 parties en poids d'un photoinitiateur cationique commercialisé par la société MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING sous le nom FX-512 et constitué à 60% d'hexafluorophosphate de triphénylsulfonium et à 40% de  $\gamma$ -butyrolactone.

Les propriétés déterminées sont les suivantes:

- réactivités de la formulation mesurées par sa vitesse de réticulation VR (exprimée en mètres par minute et définie comme la vitesse de défilement sous une lampe à rayonnement ultraviolet de puissance 80 W/cm autorisant l'obtention d'un film sec au doigt (évaluation au toucher par un opérateur) et la vitesse à laquelle des particules de talc n'adhèrent plus à la surface du revêtement VT (exprimée en mètres par minute).
- résistances aux solvants mesurées après 24 heures par la résistance à l'acétone RA (exprimée en nombre de doubles frictions par l'acétone administrée au film jusqu'à son décollement du support).
- dureté König DK après 24 heures environ, exprimée en secondes et déterminée selon la norme ASTM D 4366.
- adhésion à 23°C, exprimée en % et déterminée par l'essai d'adhérence selon la norme ASTM D-3002 pour divers substrats: ALU (aluminium), PET (polyester), PVC (polychlorure de vinyle), verre, PE (polyéthylène) et PP (polypropylène).

Le résultats de ces diverses mesures sont rassemblées dans le tableau ci-après.

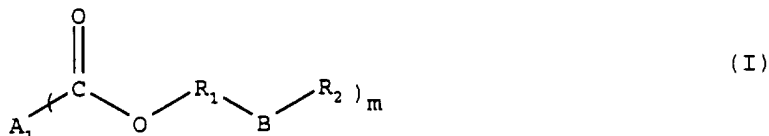
TABLEAU

	Produit de l'exemple	VR	VT	RA	DK	Adhésion					
						ALU	PET	PVC	PE	PP	Verre
5	1	> 100	> 100	60	205	0	0	100	80	nd	nd
	2	> 100	> 100	> 100	160	0	0	100	100	100	nd
	3	> 100	> 100	20	226	100	100	100	90	100	100
	5	30	20	> 100	191	100	0	100	100	nd	nd
	6	80	75	> 100	185	100	100	100	50	100	100
10	7	80	70	65	175	100	100	100	100	90	100
	8	60	55	> 100	180	0	100	100	100	100	nd
	9	70	60	25	243	100	100	100	100	100	100
	10	60	50	10	224	100	100	100	100	100	100
	11	> 100	> 100	50	226	100	100	100	100	100	100
15	12	40	30	75	165	100	100	100	100	100	100
	13	45	40	9	187	100	100	100	100	50	100
	15	50	40	>100	nd	100	100	100	100	100	nd
	CELLOXIDÉ pur	> 100	100	5	203	100	0	100	80	100	100
20	nd = non déterminé										

Dans ce tableau figurent également, à titre comparatif, les résultats des mesures correspondantes effectuées sur le produit CELLOXIDE 2021 P de départ. Ces résultats montrent, pour des compositions réticulées ne comprenant que 30% en poids du polymère à terminaison époxycycloaliphatique selon l'invention, une amélioration très importante de la résistance aux solvants (RA) qui est obtenue tout en maintenant une vitesse de réticulation satisfaisante et tout en maintenant ou améliorant l'adhésion sur divers substrats.

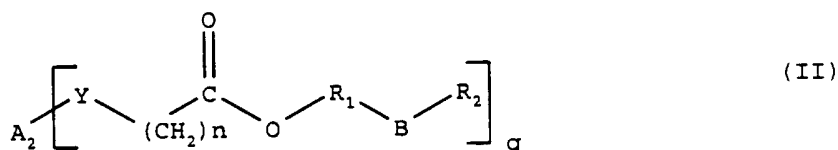
## REVENDICATIONS

1. Monomères, oligomères et polymères choisis parmi ceux de formule générale (I) :



5 dans laquelle:

- A<sub>1</sub> est choisi parmi les séquences polyesters ayant un poids moléculaire compris entre 250 et 10000, les séquences polyuréthannes ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 5000, et les squelettes hydrocarbonés d'un acide mono- ou polycarboxylique, et les produits d'addition d'un acide polycarboxylique et d'un diépoxyde cycloaliphatique,
  - 10 - m est un nombre de 1 à 6,
  - R<sub>1</sub> est un groupe cycloaliphatique porteur d'un groupe hydroxyle situé en α de l'atome d'oxygène auquel est lié R<sub>1</sub> et le cas échéant porteur de substituant(s),
  - 15 - R<sub>2</sub> est un second groupe cycloaliphatique porteur d'un groupe oxiranne situé en extrémité de chaîne et le cas échéant porteur de substituant(s), et
  - B est choisi parmi une ou plusieurs liaisons covalentes, un atome d'oxygène et des radicaux hydrocarbonés linéaires, ramifiés ou cycliques porteurs le cas échéant d'atomes
  - 20 d'oxygène et/ou de silicium,
- et ceux de formule générale (II) :



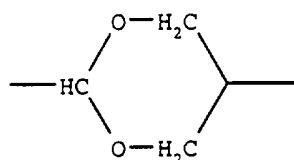
25 dans laquelle:

- A<sub>2</sub> est une séquence choisie parmi les homopolymères et copolymères d'au moins un monomère vinylique,
- n est un nombre entier de 0 à 15 environ, avec la condition que n est au moins égal à 1 lorsque Y est le soufre, et
- 30 - Y est choisi parmi l'atome de soufre, les radicaux -CR'R" dans lesquels R' et R" sont chacun un groupe aliphatique ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et leur mélanges,

- q est un nombre, entier ou non, allant de 1 à 2,
- $R_1$ , B et  $R_2$  sont définis comme dans la formule (I) ci-dessus.

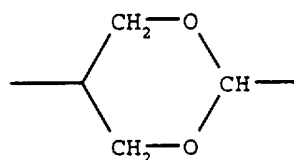
2. Monomères, oligomères et polymères selon la revendication 1, caractérisés en ce que  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupes cycloaliphatiques dont le cycle possède de 5 à 6 chaînons et pouvant porter un ou plusieurs substituants hydrocarbonés peu encombrés stériquement.

3. Monomères, oligomères et polymères selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisés en ce que B est un radical choisi parmi:
- des groupes alkylènes  $-(CH_2)_n-$  dans lesquels n est un nombre entier de 1 à 12,
  - un groupe  $-CH=CH-$
  - un groupe de formule



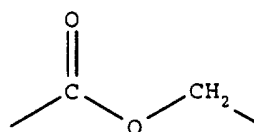
(VI)

ou



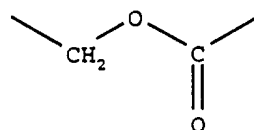
(VII)

- un groupe de formule



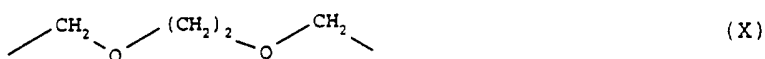
(VIII)

ou

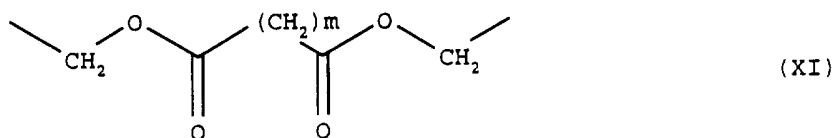


(IX)

- 20 - un groupe de formule (X)

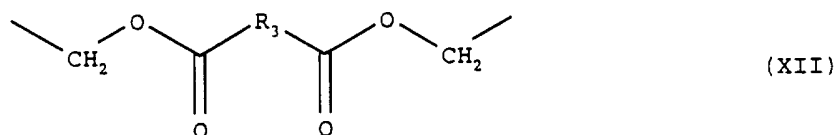


- un groupe de formule (XI)



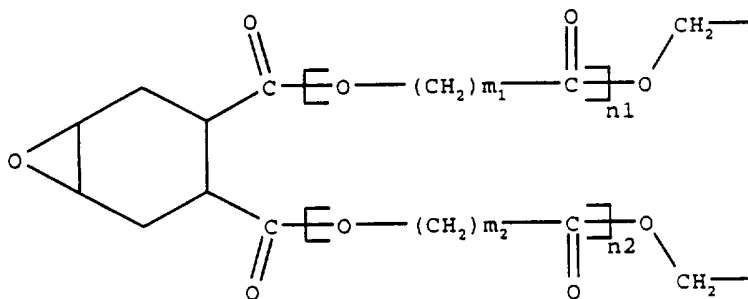
dans laquelle m est un nombre entier de 0 à 20

5 - un groupe de formule (XII)



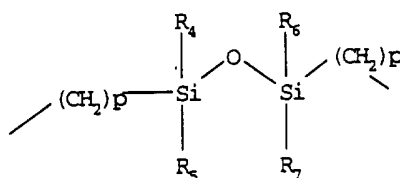
dans laquelle R<sub>3</sub> est un radical cycloaliphatique pouvant le cas échéant porter un groupe oxirane

- un groupe de formule (XIII)



10 dans laquelle m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> sont chacun un nombre entier de 1 à 6 et n<sub>1</sub> et n<sub>2</sub> sont chacun un nombre entier de 0 à 2

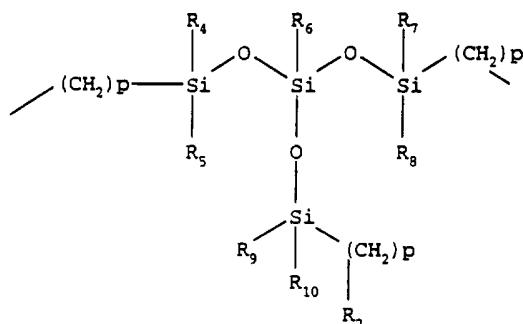
- un groupe de formule (XIV)



dans laquelle p est un nombre entier de 1 à 10, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> sont chacun choisis indépendamment parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone

15

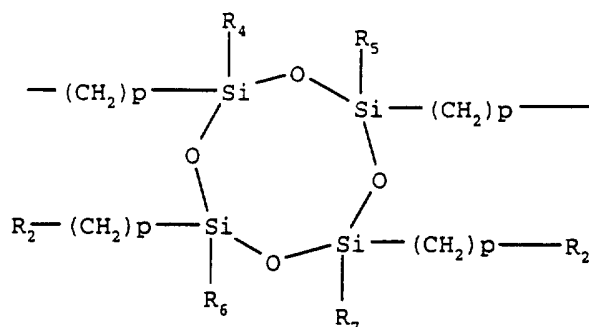
- un groupe de formule (XV)



(XV)

5 dans laquelle  $p$  est un nombre entier de 1 à 10,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$  et  $R_{10}$  et sont chacun choisis indépendamment, parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone et  $R_6$  est choisi parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone et les radicaux aryles ayant de 6 à 9 atomes de carbone et de  $R_2$  a la même signification que dans la formule (I)

- un groupe de formule (XVI)



(XVI)

10 dans laquelle  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$  et  $R_7$  sont chacun choisis indépendamment, parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone,  $p$  est un nombre entier de 1 à 20 et  $R_2$  a la même signification que dans la formule (I).

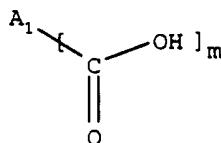
15 4. Monomères, oligomères ou polymères selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que  $A_1$  est le squelette hydrocarboné d'un acide choisi parmi les monoacides aliphatiques saturés, les diacides aliphatiques saturés ou insaturés ayant de 4 à 40 atomes de carbone, les diacides aromatiques et les triacides

20 carboxyliques.

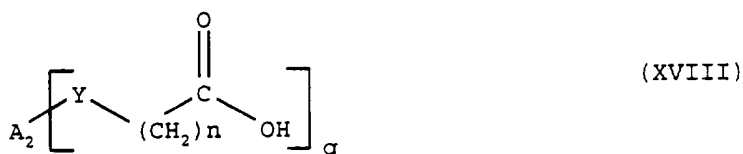
5. Monomères, oligomères ou polymères selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le monomère vinylique de la séquence  $A_2$  est choisi parmi les esters acryliques ou méthacryliques et parmi

les monomères vinylaromatiques copolymérisables avec lesdits esters.

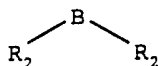
6. Procédé de préparation de monomères, oligomères et polymères selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction  
5 d'un composé monomère ou polymère de formule générale (XVII)



dans laquelle  $A_1$  et  $m$  sont comme définis dans la formule (I) (en vue de l'obtention des composés de formule I) ou bien de formule générale (XVIII)



- 10 dans laquelle  $A_2$ ,  $Y$ ,  $q$  et  $n$  sont comme définis dans la formule (II) (en vue de l'obtention des composés de formule II) avec un diépoxyde cycloaliphatique de formule générale (XIX)



- 15 dans laquelle  $B$  et  $R_2$  sont comme définis dans les formules (I) et (II), le rapport molaire du diépoxyde (XIX) au monomère ou polymère de formule (XVII) ou (XVIII) étant tel qu'au moins une fonction époxyde du composé (XIX) reste disponible pour une autre réaction ultérieure éventuelle.

7. Procédé de préparation selon la revendication 6, caractérisé en ce  
20 qu'on utilise au moins deux équivalents d'époxy pour un équivalent d'acide carboxylique.

8. Procédé de préparation selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'au moins un solvant.

9. Procédé de préparation selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la réaction est effectuée à une température allant de 100°C à 150°C.
10. Procédé de préparation selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en présence d'une quantité catalytique d'un composé connu pour promouvoir la réaction entre la fonction époxyde et la fonction acide carboxylique.
11. Procédé de préparation selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit composé est choisi parmi le chlorure et les tricarboxylates de chrome trivalent, les halogénures d'ammonium quaternaires et le chlorure ferrique.
12. Procédé de préparation selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que ledit composé est employé dans une proportion allant jusqu'à 0,2% en poids par rapport à la somme du monomère ou polymère de formule (XVII) ou (XVIII) et du diépoxyde cycloaliphatique de formule (XIX).
13. Procédé de polymérisation sous irradiation d'une composition comprenant au moins un monomère, oligomère ou polymère selon la revendication 1 en présence d'au moins un photoinitiateur de polymérisation cationique et le cas échéant en présence d'un autre composé cationiquement polymérisable en présence de ce photoinitiateur.
14. Procédé de polymérisation sous irradiation selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit photoinitiateur de polymérisation cationique est choisi parmi les sels de diazonium aromatiques et d'halogénures complexes, les sels complexes d'iodonium aromatique, les sels complexes de sulfonium aromatiques, les sels d'onium du groupe VIa et les sels complexes aromatiques de métaux de transition.
15. Procédé de polymérisation sous irradiation selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que l'autre composé cationiquement polymérisable est choisi parmi les monoépoxydes

cycloaliphatiques et non cycloaliphatiques mono- ou multifonctionnels, les diépoxydes aliphatiques, les polyglycidyléthers de phénols polyhydriques, les résines aminoglycidylées aromatiques et hétérocycliques, les résines dérivées du triglycidyl-p-aminophénol, les résines à base de triazines, les résines époxy-hydantoïne, les adducts d'époxy-alcools alicycliques et d'isocyanates (méth)acryliques, les dérivés époxydés de composés naturels insaturés et de polymères synthétiques insaturés, les vinyléthers aliphatiques et cycliques, les alkylvinyléthers, les propényléthers et les oxétanes.

- 5
- 10
16. Procédé de polymérisation sous irradiation selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que lorsqu'un autre composé cationiquement polymérisable est présent, il constitue au plus 50% en poids de la composition à polymériser.
- 15 17. Procédé de polymérisation sous irradiation selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le photoinitiateur cationique est présent à raison de 0,1% à 10% en poids de la matière organique polymérisable.
18. Procédé de polymérisation sous irradiation selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce qu'il est mis en oeuvre au moyen de rayonnement ultraviolet.
19. Procédé de polymérisation sous irradiation selon la revendication 18, caractérisé en ce que la composition comprend en outre un photoinitiateur autre que le photoinitiateur cationique.
- 25 20. Procédé de polymérisation sous irradiation selon l'une des revendications 13 à 19, caractérisé en ce que la composition comprend en outre au moins un additif choisi parmi les photoactivateurs, les agents mouillants ou modificateurs de surface, les promoteurs d'adhésion, les charges minérales ou organiques, les pigments minéraux, les colorants organiques, les agents antistatiques, les anti-mousses et les agents épaississants.
- 30

21. Procédé de polymérisation sous irradiation selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que l'irradiation est effectuée au moyen d'un accélérateur d'électrons.



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 6263  
BE 9600821

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)
X	EP 0 467 258 A (THERA GES FUER PATENTE) 22 Janvier 1992 * revendications 1-10; exemple 9 * ---	1	C08G59/02 C08G59/24 C08G59/32 C09D163/00
A	EP 0 139 042 A (UNION CARBIDE CORP) 2 Mai 1985 * revendications 1-24 * ---		
A	EP 0 262 414 A (UNION CARBIDE CORP) 6 Avril 1988 * revendications 1-18 * ---		
A	EP 0 221 559 A (UNION CARBIDE CORP) 13 Mai 1987 * revendications 1-7 * -----		
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)</b>
			C08G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		13 Juin 1997	Stienon, P
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>			
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	

2

EPO FORM 1503 03.92 (P04C48)

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

B0 6263  
BE 9600821

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.

13-06-1997

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0467258 A	22-01-92	DE 4023145 A	23-01-92
EP 0139042 A	02-05-85	US 4707535 A CA 1246591 A US 4786705 A	17-11-87 13-12-88 22-11-88
EP 0262414 A	06-04-88	DE 3789343 D DE 3789343 T JP 6018850 B JP 63132928 A US 4977199 A	21-04-94 23-06-94 16-03-94 04-06-88 11-12-90
EP 0221559 A	13-05-87	JP 1708885 C JP 3077210 B JP 62143922 A US 4892894 A	11-11-92 09-12-91 27-06-87 09-01-90