

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 03844**

(54) Mélanges photopolymérisables contenant des cétones aliphatico-aromatiques comme co-catalyseurs et procédé de photopolymérisation de composés polymérisables cationiquement.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 08 L 63/00; B 01 J 27/06, 31/20.

(22) Date de dépôt..... 26 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Suisse, 29 février 1980, n° 1628/80-1.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 36 du 4-9-1981.

(71) Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG, société par actions de droit suisse, résidant en Suisse.

(72) Invention de : Godwin Berner et Rudolf Kirchmayr.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova, Akerman, Lepeudry,  
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention concerne des mélanges photopolymérisables constitués de composés polymérisables cationiquement et d'une association catalytique spéciale. Elle a trait également au procédé correspondant pour la  
5 photopolymérisation de composés polymérisables cationiquement à l'aide de ces associations catalytiques spéciales.

En général les composés polymérisables cationiquement ne peuvent pas être polymérisés par irradiation avec une lumière de courte longueur d'onde.  
10 Ce n'est qu'en ajoutant des catalyseurs capables de libérer, sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet, des acides de Lewis agissant comme amorceurs cationiques de polymérisation que l'on peut également polymériser  
15 photochimiquement des composés polymérisables cationiquement. Comme photocatalyseurs connus de ce genre on citera par exemple les tétrafluoroborates, les hexafluorophosphates et des sels complexes analogues de cations diazoniums aromatiques (brevet US 3 708 296), de cations  
20 sulfoniums aromatiques (brevet US 4 058 401) ou de cations halogénoniums aromatiques, plus particulièrement de cations iodoniums (premier fascicule publié de la demande de brevet DE 2 518 639). Ces sels complexes, lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement ultraviolet, libèrent  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$   
25 ou des acides de Lewis analogues, qui agissent comme amorceurs cationiques de polymérisation.

L'importance technique de ces polymérisations photochimiques est grande surtout dans les domaines d'application où le substrat à polymériser est sous  
30 la forme d'une couche mince, comme par exemple dans le cas du durcissement de vernis, de revêtements ou d'encre d'imprimerie par un rayonnement ultraviolet. Pour les substrats en couche épaisse les polymérisations photochimiques conviennent moins bien car le rayonnement de  
35 courte longueur d'onde est absorbé dans la couche supérieure du substrat et la couche inférieure ne durcit pas.

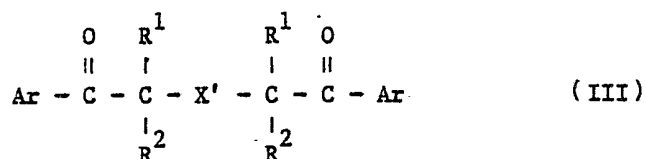
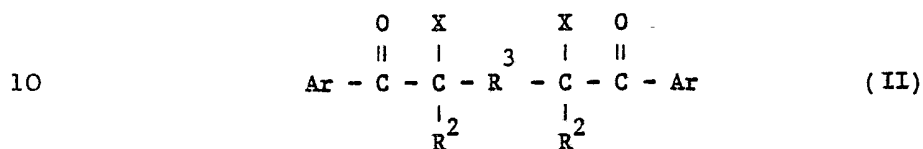
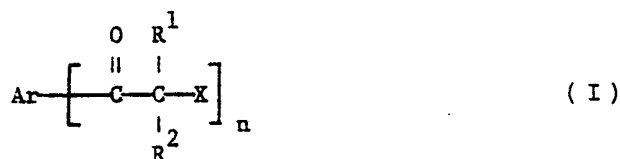
Il a déjà été signalé, par F. Abdul-Rasoul, A. Ledith et Y. Yagci, dans Polymer 1978, 1219, que la photopolymérisation de composés polymérisables cationiquement, par exemple du tétrahydrofuranne ou de l'oxyde de butyle et de vinyle, en présence de sels de diazoniums, de sulfoniums ou d'iodoniums aromatiques, en couche épaisse, est d'une extrême lenteur, mais qu'elle peut être beaucoup accélérée si l'on ajoute, comme co-catalyseurs, des composés carbonyliques bien déterminés. Les co-catalyseurs qui conviennent sont notamment les composés qui sont connus en tant que photo-amorceurs radicalaires, tels que la benzophénone, l'éther éthylique de la benzoïne, le benzile, le diméthylacétal du benzile, la diéthoxyacétophénone ou la tert-butyl-anthraquinone. Les taux de conversion obtenus avec de telles associations catalytiques dans la photopolymérisation du tétrahydrofuranne peuvent aller jusqu'à 13,4 % pour des temps d'irradiation de 45 à 180 minutes. La formation d'un gel à partir d'un bis-époxyde sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet en présence d'un sel d'iodonium seul exige une durée d'irradiation de 84 minutes et, si l'on ajoute du diméthylacétal du benzile comme co-catalyseur, elle exige encore 10 minutes. Ces temps d'irradiation sont encore trop longs pour des applications industrielles.

Cela étant, les présents inventeurs ont trouvé que la vitesse de polymérisation peut encore être augmentée considérablement si l'on utilise, comme co-catalyseurs, certaines cétones mixtes à la fois aromatiques et aliphatiques.

La présente invention a pour objet des mélanges photopolymérisables contenant :

- a) un ou plusieurs composés polymérisables cationiquement,
- b) un sel d'iodonium aromatique comme catalyseur de polymérisation,

- c) un composé carbonyle aromatique comme co-catalyseur et  
 d) éventuellement d'autres additifs,  
 mélanges caractérisés en ce que la composante c) est une  
 5 cétone répondant à l'une des formules I, II et III



15 dans lesquelles

n est égal à 1 ou à 2,

Ar représente, dans la formule I lorsque n est égal à 1 et dans les formules II et III, un radical aryle contenant de 6 à 14 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle  
 20 ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, -OAlk, -OPhényle, -SAlk, -SPhényle, -SO<sub>2</sub>Phényle et  
 25 -COOAlk, le radical "Alk" étant un radical alkyle inférieur contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et Ar représente, dans la formule I lorsque n est égal à 2, un radical arylène en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> ou un radical phénylène-T-phénylène,

30 X représente un groupe -OR<sup>4</sup> ou -OSiR<sup>5</sup>(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub> ou forme, avec R<sup>1</sup>, un groupe -O-CH(R<sup>7</sup>)-,

X' représente un groupe -O-R<sup>8</sup>-O-, -O-SiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-O- ou

- O-SiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-O-SiR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>-O-,
- T représente -O- , -S-, -SO<sub>2</sub>- ou -CH<sub>2</sub>-,
- R<sup>1</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> non substitué ou porteur d'un groupe -OH, -OAlk, acyloxy en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, -COOAlk ou -CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub> ou C<sub>4</sub>, un radical cyclo-alkyle en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub> ou un radical phénylalkyle en C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>,
- R<sup>2</sup> a l'une des significations données pour R<sup>1</sup> ou représente un radical -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R<sup>9</sup>, ou encore forme, avec R<sup>1</sup>, un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>,
- R<sup>3</sup> représente une liaison directe, un radical alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ou un radical phénylène, diphénylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme, avec les deux substituants R<sup>2</sup> et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
- R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> porteur d'un groupe OH, OAlk ou CN, un radical alcényle en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle non substitué ou porteur de Cl ou Alk, ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un radical phényle,
- R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou un radical phényle,
- R<sup>8</sup> représente un radical alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, alcénylène en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> ou xylylène et
- R<sup>9</sup> représente un radical -CONH<sub>2</sub>, -CONHAlk, -CON(Alk)<sub>2</sub>, -P(O)(OAlk)<sub>2</sub> ou pyridyle-2.

L'invention a également pour objet un procédé de polymérisation photochimique de composés ou de mélanges de composés polymérisables cationiquement, par exposition à un rayonnement de courte longueur d'onde, en présence d'un sel d'iodonium aromatique comme

catalyseur ainsi qu'en présence d'une cétone répondant à l'une des formules I, II et III définies ci-dessus, jouant le rôle de co-catalyseur, et éventuellement d'autres additifs.

5 Les composés polymérisables cationiquement selon l'invention sont notamment des hétérocycles saturés contenant O ou S, plus spécialement ceux qui comportent 3, 4 ou 5 maillons dans le cycle et leurs dérivés. Il s'agit par exemple d'oxiranes, tels que l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorhydrine, l'oxyde de styrène, l'oxyde de phényle et de glycidyle et l'oxyde de butyle et de glycidyle ; d'oxétanes, tels que l'oxyde de triméthylène, le diméthyl-3,3 oxétanne et le bis-(chlorométhyl)-3,3 oxétanne ; d'oxolanes, tels que le 10 tétrahydrofuranne et le diméthyl-2,3 tétrahydrofuranne ; d'acétals cycliques, tels que le trioxanne, le dioxolanne-1,3 et le trioxa-1,3,6 cyclo-octane ; de lactones cycliques, telles que la  $\beta$ -propionolactone, l' $\epsilon$ -caprolactone et leurs dérivés alkylés ; de thiiranes, tels que le 20 sulfure d'éthylène, le sulfure de propylène-1,2 et la thio-épichlorhydrine ; de thiétanes, tels que le sulfure de propylène-1,3 et le diméthyl-3,3 thiétanne.

Les composés polymérisables selon l'invention peuvent également être des composés éthyléniques 25 polymérisables par un mécanisme cationique. A cette catégorie appartiennent des mono-oléfines et dioléfines, telles que l'isobutène, l'octène-1, le butadiène, l'isoprène, le styrène, l'allyl-benzène et le vinylcyclohexane ; des éthers vinyliques, tels que l'oxyde de vinyle et de méthyle, l'oxyde de vinyle et d'isobutyle et l'éther 30 divinylique de l'éthylène-glycol ; des esters vinyliques, tels que l'acétate de vinyle et le stéarate de vinyle ; des composés N-vinyliques, tels que la N-vinyl-pyrrolidone et le N-vinylcarbazole ; et des dérivés du dihydropyranne, 35 tels que le dihydro-3,4 2H-pyranne-carboxylate-2 de l'hydroxyméthyl-2 dihydro-3,4 2H-pyranne.

Les composés polymérisables selon l'invention peuvent être en outre les prépolymères de résines

phénol-formaldéhyde, de résines urée-formaldéhyde, de résines mélamine-formaldéhyde et d'aminoplastes analogues, ainsi que des mélanges de ces aminoplastes avec des résines acryliques fonctionnelles, des résines alkydes ou des résines de polyesters. Comme composés polymérisables selon l'invention on peut en outre citer les dérivés N-méthyloliques de polycarboxamides, par exemple du polyacrylamide.

Parmi les composés polymérisables qui ont été cités on attache un intérêt particulier aux composés époxydiques, plus particulièrement aux di-époxydes et polyépoxydes et prépolymères de résines époxydiques, tels que ceux qui sont utilisés pour la préparation de résines époxydiques. Cela se fait habituellement par durcissement chimique au moyen d'amines, de phénols, d'anhydrides d'acides dicarboxyliques, etc... soit à la température ambiante, soit en chauffant. Lorsqu'on utilise les associations catalytiques conformes à l'invention on peut durcir les époxydes photochimiquement sans ajouter de réactifs chimiques, ce qui revient à dire qu'on peut utiliser un système à une seule composante.

Les di-époxydes et polyépoxydes utilisés à cette fin peuvent être des composés aliphatiques, cyclo-aliphatiques ou aromatiques. A titre d'exemples on peut citer des éthers glycidyliques de diols ou de polyols aliphatiques ou cyclo-aliphatiques, tels que ceux de l'éthylène-glycol, du propane-diol-1,2, du propane-diol-1,3, du butane-diol-1,4, du diéthylène-glycol, du glycérol, du triméthylol-propane, du diméthylol-1,4 cyclohexane ou du bis-(hydroxy-4 cyclohexyl)-2,2 propane, et des éthers glycidyliques de diphénoles ou de polyphénols, tels que le résorcinol, le bis-(hydroxy-4 phényl)-méthane, le bis-(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane ou des novolaques. Il pourra s'agir aussi de composés N-glycidyliques, tels que les composés diglycidyliques de l'éthylène-urée, de la propylène-1,3 urée, de la diméthyl-5,5 hydantoïne ou de la méthylène-1,1' bis-

(diméthyl-5,5 hydantoïne), ou encore l'isocyanurate de triglydicyle.

Les esters glycidyliques d'acides carboxyliques, plus particulièrement d'acides dicarboxyliques et poly-  
5 carboxyliques, sont d'autres composés glycidyliques ayant une importance industrielle. Comme exemples de composés de ce genre on citera les esters glycidyliques de l'acide adipique, de l'acide phtalique, de l'acide téréphtalique, de l'acide tétrahydrophtalique, de  
10 l'acide hexahydrophtalique, de l'acide isophtalique et de l'acide trimellitique.

Les polyépoxydes qui ne sont pas des composés glycidyliques sont par exemple les di-époxydes du vinyl-  
cyclohexène et du dicyclopentadiène, l'(époxy-3,4 cyclo-  
15 hexyl)-3 époxy-8,9 dioxo-2,4 spiro[5.5]undécane, l'époxy-3,4 cyclohexane-carboxylate de glycidyle ou d'époxy-3,4 cyclohexylméthyle, le diépoxyde du butadiène et de l'isoprène, les dérivés époxydés de l'acide linoléique et le polybutadiène époxydé.

20 On peut utiliser en outre des composés époxydiques éthyléniques qui réagissent par plusieurs fonctions dans les conditions conformes à l'invention et sont ainsi capables de former des résines réticulées. Il s'agit par exemple de l'oxyde d'allyle et de gly-  
25 cidyle, de l'acrylate de glycidyle, du méthacrylate de glycidyle, et de polyépoxydes insaturés, tels que des résines époxydiques partiellement acrylées ou méthacrylées.

Les composés époxydiques peuvent être  
30 utilisés en mélange entre eux ou en mélange avec d'autres composés polymérisables cationiquement, par exemple si l'on veut modifier les propriétés physiques des résines à préparer. Il peut également y avoir, dans les mélanges conformes à l'invention, des additifs constitués de  
35 composés hydroxylés, tels que ceux qui sont décrits dans le premier fascicule publié de la demande de brevet DE 2 639 395. Les composés époxydiques peuvent également être pré-durcis par voie chimique, par exemple

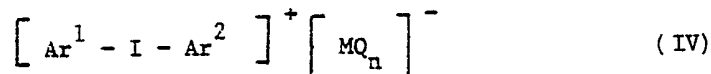


par réaction avec des diols ou avec des anhydrides d'acides dicarboxyliques. L'emploi de prépolymères de ce genre pour la fabrication d'articles en résines époxydiques peut avoir, par rapport à l'emploi des di-  
 5 époxydes et polyépoxydes, certains avantages, par exemple conservation et manipulation plus simples, formage plus rapide et possibilité d'incorporer, dans les prépolymères, des additifs, tels que des fibres de verre ou des pigments, par exemple dans la prépara-  
 10 tion de produits pré-imprégnés ou "prepregs".

Ces prépolymères peuvent également être préparés par polymérisation thermique si l'on ajoute aux mélanges à polymériser, en tant que second co-catalyseur, un générateur thermique de radicaux. On  
 15 pourra utiliser par exemple, comme générateurs thermiques de radicaux, des composés peroxydiques organiques ou des composés azoïques, mais surtout des dérivés dibenzylés du benzopinacol et d'autres dérivés de celui-ci.

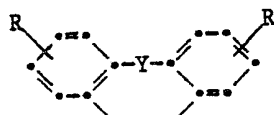
Les sels d'iodoniums aromatiques utilisables  
 20 selon l'invention sont des composés connus dont on sait qu'ils peuvent déclencher des réactions cationiques lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement de courte longueur d'onde. L'emploi de ces sels d'iodoniums comme photo-amorceurs de polymérisations cationiques est décrit  
 25 par exemple dans les premiers fascicules publiés des demandes de brevets DE 2 518 639 et 2 520 489. Ils peuvent être préparés par exemple par l'une des méthodes indiquées dans Journal of Amer. Chem. Soc. 75, 2705 (1953) et 81, 342 (1959). Les anions de ces sels d'iodoniums  
 30 sont des anions d'halogénures complexes, par exemple  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbCl}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SnCl}_5^-$  et  $\text{BiF}_6^-$ .

On préfère les sels d'iodoniums répondant à la formule IV



dans laquelle

$Ar^1$  et  $Ar^2$  représentent chacun, indépendamment, l'un de l'autre, un radical phényle ou naphthyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par les radicaux alkyles en  $C_1-C_8$ , les radicaux phényle et phénoxy, les halogènes, le groupe nitro et les radicaux alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou  $Ar^1$  et  $Ar^2$  forment ensemble un radical bivalent répondant à la formule V



(V)

dans laquelle Y représente une liaison directe, -O-, -CH<sub>2</sub>- ou -CO- et les R représentent chacun un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un halogène, un groupe nitro ou un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ ,  
 M représente un atome de métal ou de métalloïde pris dans l'ensemble constitué par B, P, As, Sb, Sn, Bi et Fe,  
 Q représente le fluor ou le chlore et  
 n est égal à 4, à 5 ou à 6 et est supérieur d'une unité à la valence de M.

On apprécie tout particulièrement les sels de diphenyliodonium et les sels d'iodoniums dont l'anion  $[MQ_n]^-$  est  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$  ou  $SbF_6^-$ .

Voici quelques exemples de composés de formule IV :

tétrafluoroborate de diphenyliodonium,  
 pentafluorostannate de bis-(p-tolyl)-iodonium,  
 hexafluorophosphate de bis-(nitro-4 phényle)-iodonium,  
 hexafluoro-antimoniade de bis-(tert-butyl-4 phényle)-iodonium,  
 tétrafluoroborate de bis-(naphthyl-2)-iodonium,

- hexafluorophosphate de diphényliodonium,  
 hexafluoro-arséniate de bis-(biphényl-4)-iodonium,  
 hexachloro-antimoniate de bis-(méthoxy-3 phényl)-  
 iodonium,
- 5 tétrafluoroborate de (phényl)-(naphtyl)-iodonium,  
 hexafluorophosphate de (phényl)-(fluoro-4 phényl)-  
 iodonium,  
 hexachloro-antimoniate de (phényl)-(chloro-2 nitro-4  
 phényl)-iodonium,
- 10 tétrafluoroborate de (phényl)-(diisopropyl-3,5  
 phényl)-iodonium,  
 hexafluorophosphate de (diphényl-2,2' diyl)-iodonium,  
 hexafluoro-arséniate de (diphénylméthane-2,2' diyl)-  
 iodonium,
- 15 hexafluorobismuthate de (diphényloxyde-2,2' diyl)-  
 iodonium,  
 pentafluorostannate de Bis-(nitro-4 phényl)-méthane-  
 2,2' diyl-iodonium,
- 20 tétrafluoroborate de Bis-(chloro-4 phényl)-oxyde-2,2'  
 diyl-iodonium et  
 hexafluorophosphate de (diméthoxy-4,4' diphényl-2,2'  
 diyl)-iodonium.

Les cétones de formules I, II et III utilisables  
 comme co-catalyseurs sont des composés connus. Dans le

25 premier fascicule publié de la demande de brevet  
 DE 2 722 264 et dans la publication de brevet européen  
 N° 3002, de tels composés sont décrits comme amorceurs  
 pour la photopolymérisation de composés insaturés. Lors-  
 qu'ils sont exposés à un rayonnement de courte longueur

30 d'onde ils forment des radicaux qui peuvent déclencher  
 une polymérisation radicalaire. Mais, seuls, ils sont  
 incapables de déclencher des polymérisations cationiques.  
 Ce n'est qu'en les associant aux sels d'iodoniums de  
 la composante b) qu'on peut amorcer une photopolyméri-  
 35 sation cationique.

Dans la formule I lorsque n est égal à 1 et  
 dans les formules II et III le symbole Ar peut représenter  
 un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, par exemple un radical phényle,  
 naphtyle, biphénylyle, phénanthryle ou anthracényle. En  
 tant que radical tétrahydronaphtyle, Ar peut être par

exemple un radical tétrahydro-5,6,7,8 naphthyle-1 ou -naphthyle-2. Lorsqu'il désigne un radical phényle substitué, Ar est par exemple un radical fluoro-4 phényle, dichloro-2,4 phényle, cyano-3 phényle, hydroxy-2 phényle, 5 tolyle-4, diméthyl-3,5 phényle (xylényle-3,5), isopropyl-4 phényle, méthyl-2 tert-butyl-4 phényle, dioctyl-3,5 phényle, méthoxy-4 phényle, phénoxy-4 phényle, tert-butylthio-4 phényle, phénylthio-4 phényle, phénylsulfonyl-4 phényle ou éthoxycarbonyl-3 phényle.

10 En tant que radical arylène, Ar peut être un radical phénylène, naphtylène ou diphenylène.

En tant que radical alkyle substitué ou non,  $R^1$  et  $R^2$  peuvent être par exemple un radical méthyle, éthyle, propyle, hexyle, éthyl-2 hexyle, hydroxyméthyle, 15 éthoxy-2 éthyle, acétoxy-2 éthyle, méthoxycarbonyl-2 éthyle, cyano-2 éthyle ou hydroxy-2 éthyle.

$R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$ , en tant que radical alcényle, peuvent être un radical allyle ou méthallyle.

$R^1$  et  $R^2$ , en tant que radical cyclo-alkyle, 20 peuvent être par exemple un radical cyclopentyle ou cyclohexyle.

$R^1$  et  $R^2$ , en tant que radical phénylalkyle, peuvent être par exemple un radical benzyle, phényléthyle ou phénylpropyle.

25 Lorsque  $R^1$  et  $R^2$  représentent ensemble un radical alkylène, oxa-alkylène ou aza-alkylène ils forment ensemble, et avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau de cyclo-alcane contenant de 3 à 8 atomes de carbone, par exemple un noyau de cyclopropane, de cyclopentane, de cyclohexane ou de cyclooctane, ou un noyau contenant O ou N, par exemple un 30 noyau de tétrahydrofuranne, de tétrahydropyranne ou de pipéridine.

Lorsqu'il est un alkylène,  $R^3$  est par exemple 35 un radical méthylène, di-, tri-, tétra- ou hexaméthylène ou un radical diméthyl-2,2 propylène-1,3.

Lorsqu'il est un alkyle,  $R^4$  est par exemple un radical méthyle, éthyle, butyle, octyle, éthyl-2 hexyle ou dodécyle.

Lorsqu'il est un radical alkyle substitué,  
 5  $R^4$  est par exemple un radical hydroxy-2 éthyle, hydroxy-2 propyle, méthoxy-3 propyle ou butoxy-2 éthyle.

Lorsqu'il est un alkyle,  $R^7$  est par exemple un radical méthyle, éthyle, isopropyle, sec-butyle, n-hexyle, n-octyle ou éthyl-2 hexyle.

10 Lorsqu'il est un alkylène,  $R^8$  est par exemple un radical di-, tri-, tétra-, hexa- ou octaméthylène ou un radical diméthyl-2,2 propylène-1,3, propylène-1,2 ou butylène-1,2.

Lorsqu'il est un alcénylène,  $R^8$  est par exemple  
 15 un radical butène-2 ylène-1,4 ou hexène-3 ylène-1,6.

Comme composantes c) du mélange conforme à l'invention on préfère des composés de formule I dans lesquels n est égal à 1 ou à 2, Ar représente, lorsque n est égal à 1, un radical phényle, biphénylyle ou  
 20 tétrahydronaphtyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par F, Cl, Br, les alkyles en  $C_1-C_{12}$ , -Ophényle et -Oalk, et, lorsque n est égal à 2, un radical arylène en  $C_6-C_{12}$  ou un radical phénylène-T-phénylène, le symbole  
 25 T désignant -O-, -S- ou  $-CH_2-$  et Alk un alkyle en  $C_1-C_4$ , X représente un groupe  $-OR^4$  ou  $-OSiR^5(R^6)_2$ ,  $R^1$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ou un radical  $-CH_2CH_2COOalk$ ,  $R^2$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ou un radical allyle ou encore  $R^1$  et  $R^2$  forment en-  
 30 semble un radical alkylène en  $C_4-C_7$ ,  $R^4$  représente H, un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ , un radical alkyle en  $C_2-C_4$  porteur d'un groupe -OH, -Oalk ou -CN, un radical allyle, benzyle ou phényle, et  $R^5$  et  $R^6$  représentent chacun un radical méthyle ou phényle.

35 On apprécie tout particulièrement les composés de formule I dans lesquels n est égal 1, Ar représente un radical phényle, chlorophényle ou alkyl-

phényle en  $C_7-C_{10}$ ,  $R^1$  et  $R^2$  représentent chacun un radical méthyle ou forment ensemble un radical pentaméthylène, et X représente  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ,  $-OAllyle$  ou  $-OSi(CH_3)_3$ .

- 5                    La quantité de sels d'iodoniums (composantes b)) nécessaire pour le procédé conforme à l'invention est comprise entre 0,1 et 10 % en poids, de préférence entre 0,1 et 3 % en poids, par rapport à la composante a).

- 10                    La quantité de co-catalyseur de formules I, II ou III (composante c)) nécessaire pour le procédé conforme à l'invention est également comprise entre 0,1 et 10 % en poids, de préférence entre 1 et 5 % en poids, par rapport à la composante a).

- 15                    Les mélanges photopolymérisables conformes à l'invention peuvent en outre contenir d'autres additifs, tels que ceux qui sont connus et usuels dans la technologie des matières photodurcissables. Ces additifs sont notamment des pigments, des colorants, des charges, des corps de renforcement, des fibres de verre et  
20 d'autres fibres, des ignifugeants, des antistatiques et des agents de nivellement. Il peut s'agir en outre, par exemple, de photosensibilisateurs qui amènent la sensibilité spectrale des mélanges photopolymérisables dans des domaines déterminés, tels que le pérylène,  
25 des dérivés de l'anthracène et de la thiaxantone ou des colorants organiques. Les additifs peuvent également être des stabilisants thermiques qui augmentent l'aptitude des mélanges photopolymérisables à être conservés à chaud, tels que certains nitriles, amides ou sulfoxydes,  
30 Comme autres exemples on citera des anti-oxydants et des stabilisants à la lumière dont le rôle est de stabiliser les matières durcies contre le vieillissement.

- Les mélanges conformes à l'invention peuvent être conservés longtemps sans subir d'altération, à  
35 la température ambiante, à l'abri de la lumière de courte longueur d'onde. La polymérisation du mélange se fait par irradiation avec une lumière de courte

longueur d'onde, par exemple au moyen d'émetteurs de rayonnement au mercure fonctionnant sous pression moyenne, sous haute pression ou sous basse pression ou au moyen de tubes luminescents superactiniques dont le spectre d'émission va de 250 à 400 nm. En présence de photosensibilisateurs appropriés un durcissement à la lumière du jour est également possible. De tels sensibilisateurs sont décrits par exemple dans le brevet US 3 729 313. Avant la polymérisation on n'a pas à ajouter de catalyseurs ou d'autres additifs au mélange conforme à l'invention. Les mélanges sont donc des systèmes à une seule composante dépourvus de solvant.

Le procédé convient surtout pour le durcissement de peintures et de revêtements à base de composés époxydiques. Ces revêtements peuvent être appliqués et être durcis sur une matière quelconque, par exemple sur métal, bois, papier, verre, céramique ou matières plastiques, et ils servent généralement à la protection ou à la décoration d'objets en ces matières.

Le procédé convient également pour le durcissement d'encre d'imprimerie car le temps de séchage du liant joue un grand rôle pour la vitesse de production d'objets graphiques.

Le procédé convient aussi pour la fabrication de stratifiés, d'objets moulés et de clichés pour imprimerie, par exemple en résines époxydiques. Les matières photopolymérisables sont alors utilisées essentiellement en association avec les fibres de verre ou d'autres fibres. Mentionnons par exemple la fabrication de plaques ou de tubes ou la fabrication d'articles de sport ou de pièces pour carrosseries d'automobiles. Dans de tels statifiés et objets moulés à paroi relativement épaisse la supériorité de l'association catalytique conforme à l'invention, par rapport à la polymérisation connue effectuée avec des sels d'iodoniums comme seuls catalyseurs, est particulièrement nette.

Les exemples qui suivent décrivent avec plus de détails certains mélanges conformes à l'invention et leurs photopolymérisations. Dans ces exemples les parties et pourcentages exprimant des quantités de matières s'entendent en poids.

## EXEMPLE 1 :

On mélange 20 g d'une résine époxydique à base d'éther glycidylrique du bis-phénol A ayant un équivalent d'époxyde de 185-196 g/équivalent. (Araldite GY 250, de Ciba-Geigy AG) avec les quantités de catalyseur et de co-catalyseur indiquées dans le tableau 1, et on agite à 50-60°C jusqu'à ce qu'il se soit formé une solution limpide (environ 10 minutes).

A l'aide d'une racle spéciale on étale cette solution en une épaisseur de couche de 300 µm sur des plaques de verre de 9 x 12 cm et on irradie les éprouvettes ainsi obtenues dans un appareil d'irradiation PPG avec deux lampes à 80 W/cm avec une vitesse de déplacement de 10 m/mn en un passage. Cela correspond à une durée d'irradiation de 4,2 secondes.

Après avoir conservé les éprouvettes pendant 10 minutes on mesure la dureté au pendule des feuillets selon König (DIN 53 157). Les diverses mesures sont répétées au bout de 30 minutes, au bout de 4 heures et au bout de 24 heures.

Dans ces essais on utilise les catalyseurs et co-catalyseurs suivants :

- K 1 hexafluorophosphate de diphényliodonium
- K 2 hexafluoro-arséniate de diphényliodonium
- 30 C 1 benzoyl-1 cyclohexanol
- C 2 benzoyl-2 propanol-2
- C 3 éther triméthylsilylique du benzoyl-2 propanol-2
- C 4 éther isopropylique de la benzoïne (pour comparaison)
- C 5 benzophénone (pour comparaison).



TABLEAU 1

	Catalyseur	Co-catalyseur	Dureté au pendule (en secondes) après une durée de conservation de			
			10 mn	30 mn	4 h	24 h
5	2% K 1	-	40	52	60	75
	5% K 1	-	49	57	69	97
	2% K 1	3% C 1	97	109	146	183
	2% K 1	1% C 2	73	86	99	127
	2% K 1	3% C 2	104	110	151	193
10	2% K 1	5% C 2	162	164	176	203
	2% K 1	3% C 3	65	69	98	115
	2% K 1	3% C 4	25	28	39	46
	2% K 1	3% C 5	14	20	26	31
	2% K 2	-	50	58	67	82
15	2% K 2	3% C 1	129	140	179	214
	2% K 2	3% C 2	135	150	190	212

Si, dans les mêmes conditions, on ajoute en plus un photosensibilisateur il peut se produire une accélération supplémentaire de la photopolymérisation.

On se sert des sensibilisateurs suivants :

S 1 diéthoxy-9,10 anthracène

S 2 pérylène.

Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

TABLEAU 2

	Catalyseur	Co-catalyseur	Sensibilisateur	Dureté au pendule (secondes) après		
				10 mn	4 h	24 h
25	2% K 1	3% C 2	-	104	151	193
	2% K 1	3% C 2	0,5 % S 1	109	176	206
	2% K 1	3% C 2	0,5 % S 2	110	182	220

## EXEMPLE 2 :

On opère comme à l'exemple 1 mais on utilise, comme substrat polymérisable, une résine époxydique cyclo-aliphatique à faible viscosité ayant un équivalent 5 époxyde de 7,0-7,5 équiv./kg (Araldite CY 179, de Ciba-Geigy AG). Le tableau 3 donne la dureté au pendule des feuillets ainsi durcis.

TABLEAU 3

10	Catalyseur	Co-catalyseur	Dureté au pendule (secondes) après une durée de conservation de		
			30 mn	4 h	24 h
	2% K 1	-	8	11	12
	5% K 1	-	10	11	10
	2% K 1	3% C 1	11	51	62
15	2% K 1	3% C 2	16	59	67

## REVENDICATIONS

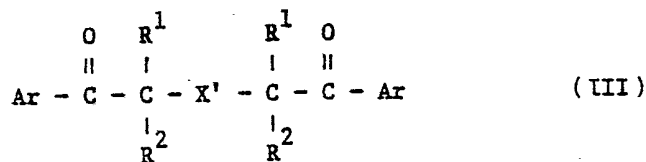
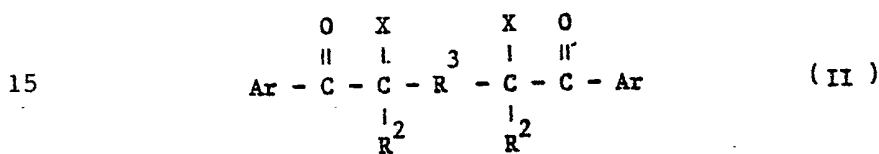
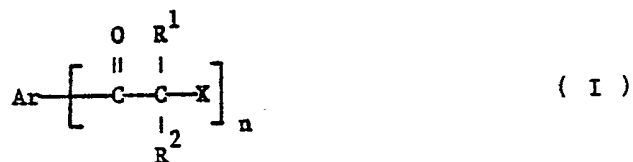
1.- Mélange photopolymérisable contenant :

a) un ou plusieurs composés polymérisables  
cationiquement,

b) un sel d'iodonium aromatique comme catalyseur  
5 de polymérisation,

c) un composé carbonyle aromatique comme co-  
catalyseur et

d) éventuellement d'autres additifs,  
mélanges caractérisés en ce que la composante c) est une  
10 cétone répondant à l'une des formules I, II et III



10 dans lesquelles

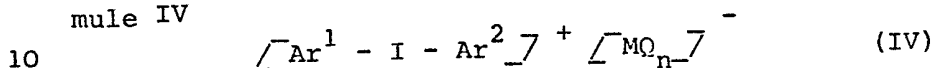
n est égal à 1 ou à 2,

Ar représente, dans la formule I lorsque n est égal  
à 1 et dans les formules II et III, un radical  
aryle contenant de 6 à 14 atomes de carbone, un radical  
15 tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle  
ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs  
substituants pris dans l'ensemble constitué par F,  
Cl, Br, CN, OH, les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, -OAlk,  
-OPhényle, -SAlk, -SPhényle, -SO<sub>2</sub>Phényle et  
20 -COOAlk, le radical "Alk" étant un radical alkyle  
inférieur contenant de 1 à 4 atomes de carbone, et  
Ar représente, dans la formule I lorsque n est

- égal à 2, un radical arylène en  $C_6-C_{12}$  ou un radical phénylène-T-phénylène,
- X représente un groupe  $-OR^4$  ou  $-OSiR^5(R^6)_2$  ou forme, avec  $R^1$ , un groupe  $-O-CH(R^7)-$ ,
- 5 X' représente un groupe  $-O-R^8-O-$ ,  $-O-SiR^5R^6-O-$  ou  $-O-SiR^5R^6-O-SiR^5R^6-O-$ ,
- T représente  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$  ou  $-CH_2-$ ,
- $R^1$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_8$  non substitué ou porteur d'un groupe  $-OH$ ,  $-OAlk$ , acyloxy
- 10 en  $C_2-C_8$ ,  $-COOAlk$  ou  $-CN$ , un radical alcényle en  $C_3$  ou  $C_4$ , un radical cyclo-alkyle en  $C_5$  ou  $C_6$  ou un radical phénylalkyle en  $C_7$  à  $C_9$ ,
- $R^2$  a l'une des significations données pour  $R^1$  ou représente un radical  $-CH_2CH_2R^9$ , ou encore forme,
- 15 avec  $R^1$ , un radical alkylène en  $C_2-C_8$  ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en  $C_3-C_9$ ,
- $R^3$  représente une liaison directe, un radical alkylène en  $C_1-C_6$ , ou un radical phénylène, diphénylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme,
- 20 avec les deux substituants  $R^2$  et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
- $R^4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ , un radical alkyle en  $C_2-C_6$  porteur
- 25 d'un groupe  $OH$ ,  $OAlk$  ou  $CN$ , un radical alcényle en  $C_3-C_5$ , un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle non substitué ou porteur de  $Cl$  ou  $Alk$ , ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- $R^5$  et  $R^6$  sont identiques ou différents et représentent
- 30 chacun un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical phényle,
- $R^7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ou un radical phényle,
- $R^8$  représente un radical alkylène en  $C_2-C_8$ , alcénylène
- 35 en  $C_4-C_6$  ou xylylène et
- $R^9$  représente un radical  $-CONH_2$ ,  $-CONHAlk$ ,  $-CON(Alk)_2$ ,  $-P(O)(OAlk)_2$  ou pyridyle-2.

2.- Mélange photopolymérisable selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composante a) est un composé époxydique ou un mélange d'un composé époxydique avec d'autres composés polymérisables cationiquement ou un mélange de plusieurs composés époxydiques.

3.- Mélange photopolymérisable selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composante b) est un sel d'iodonium aromatique répondant à la formule IV



dans laquelle

$\text{Ar}^1$  et  $\text{Ar}^2$  représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical phényle ou naphtyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par les radicaux alkyles en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , les radicaux phényle, phénoxy, les halogènes, le groupe nitro et les radicaux alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , ou  $\text{Ar}^1$  et  $\text{Ar}^2$  forment ensemble un radical bivalent répondant à la formule V



(V)

dans laquelle Y désigne une liaison directe, -O-, - $\text{CH}_2$ - ou -CO- et R représente un radical alkyle en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , un halogène, un groupe nitro ou un radical alcoxy en  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,  
M représente un atome d'un métal ou d'un métalloïde pris dans l'ensemble constitué par B, P, As, Sb, Sn, Bi et Fe,  
30 Q représente le fluor ou le chlore et n est égal à 4, à 5 ou à 6 et est supérieur d'une unité à la valence de M.

4.- Mélange photopolymérisable selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composante b) est un sel de diphenyliodonium.

5.- Mélange photopolymérisable selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'anion  $\text{[}^-\text{MO}_n\text{]}^-$  du sel d'iodonium est  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$  ou  $\text{SbF}_6^-$ .

6.- Mélange photopolymérisable selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composante c) est un composé de formule I dans lequel n est égal à 1 ou à 2, Ar représente, lorsque n est égal à 1, un radical phényle, biphenylyle ou tétrahydronaphtyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par F, Cl, Br, les alkyles en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , -CPhényle et -OAlk, et, lorsque n est égal à 2, un radical arylène en  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  ou un radical phénylène-T-phénylène, le symbole T désignant -O-, -S- ou -CH<sub>2</sub>- et Alk un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , X représente un groupe -OR<sup>4</sup> ou -OSi<sup>5</sup>(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>, R<sup>1</sup> représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ou un radical -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>COOAlk, R<sup>2</sup> représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_8$  ou un radical allyle, ou encore R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> forment ensemble un radical alkylène en  $\text{C}_4\text{-C}_7$ , R<sup>4</sup> représente H, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ , un radical alkyle porteur d'un groupe -OH, -OAlk ou -CN, un radical allyle, benzyle ou phényle, et R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> représentent chacun un radical méthyle ou phényle.

7. - Mélange photopolymérisable selon la revendication 1, caractérisé en ce que la composante c) est un composé de formule I dans lequel n est égal à 1, Ar représente un radical phényle, chlorophényle ou alkylphényle en  $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ , R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un radical méthyle ou forment ensemble un radical pentaméthylène, et X représente -OH, -OCH<sub>3</sub>, -Oallyle ou -OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

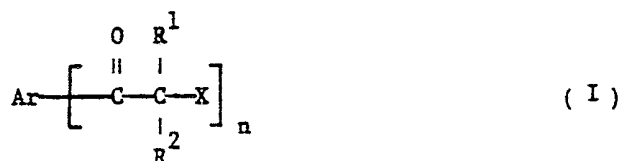
8.- Mélange photopolymérisable selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient un photosensibilisateur.

9. Procédé de polymérisation photochimique de composés ou de mélanges de composés polymérisables

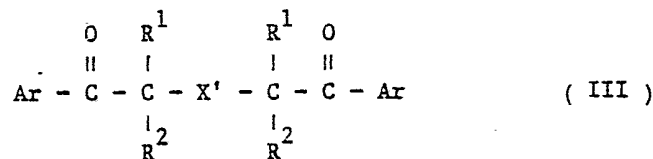
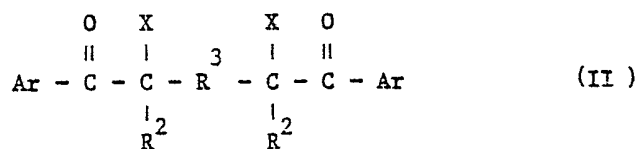
cationiquement, procédé caractérisé en ce qu'on expose à une lumière de courte longueur d'onde un mélange constitué :

- a) d'un ou plusieurs composés polymérisables
- 5 cationiquement,
- b) d'un sel d'iodonium aromatique, comme catalyseur de polymérisation,
- c) d'une cétone répondant à l'une des formules I, II et III

10



15



dans lesquelles

20

n est égal à 1 ou à 2,

25

Ar représente, dans la formule I lorsque n est égal à 1 et dans les formules II et III, un radical aryle contenant de 6 à 14 atomes de carbone, un radical tétrahydronaphtyle, thiényle, pyridyle ou furyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par F, Cl, Br, CN, OH, les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, -OAlk, -OPhényle, -SAlk-, -SPhényle, -SO<sub>2</sub>-phényle et -COOAlk, le radical "Alk" étant un radical alkyle inférieur en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et Ar représente, dans la formule I lorsque

30

- n est égal à 2, un radical arylène en  $C_6-C_{12}$  ou un radical phénylène-T-phénylène,
- X représente un groupe  $-OR^4$  ou  $-OSiR^5(R^6)_2$  ou forme, avec  $R^1$ , un groupe  $-O-CH(R^7)-$ ,
- 5 X' représente un groupe  $-O-R^8-O-$ ,  $-O-SiR^5R^6-O-$  ou  $-O-SiR^5R^6-O-SiR^5R^6-O-$ ,
- T représente  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO_2-$  ou  $-CH_2-$ ,
- R<sup>1</sup> représente un radical alkyle en  $C_1-C_8$  non substitué ou porteur d'un groupe  $-OH$ ,  $-OAlk$ , acyloxy
- 10 , en  $C_2-C_8$ ,  $-COOAlk$  ou  $-CN$ , un radical alcényle en  $C_3$  ou  $C_4$ , un radical cyclo-alkyle en  $C_5$  ou  $C_6$  ou un radical phénylalkyle en  $C_7$  à  $C_9$ ,
- R<sup>2</sup> a l'une des significations données pour  $R^1$  ou représente un radical  $-CH_2CH_2R^9$ , ou encore forme,
- 15 avec  $R^1$ , un radical alkylène en  $C_2-C_8$  ou un radical oxa-alkylène ou aza-alkylène en  $C_3-C_9$ ,
- R<sup>3</sup> représente une liaison directe, un radical alkylène en  $C_1-C_6$ , ou un radical phénylène, diphénylène ou phénylène-T-phénylène, ou encore forme,
- 20 avec les deux substituants  $R^2$  et les deux atomes de carbone porteurs de ces substituants, un noyau de cyclopentane ou de cyclohexane,
- R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_{12}$ , un radical alkyle en  $C_2-C_6$  porteur
- 25 d'un groupe  $OH$ ,  $OAlk$  ou  $CN$ , un radical alcényle en  $C_3-C_5$ , un radical cyclohexyle ou benzyle, un radical phényle non substitué ou porteur de  $Cl$  ou  $Alk$ , ou un radical tétrahydropyrannyle-2,
- R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et représentent
- 30 chacun un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou un radical phényle,
- R<sup>7</sup> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_8$  ou un radical phényle,
- R<sup>8</sup> représente un radical alkylène en  $C_2-C_8$ , alcénylène
- 35 en  $C_4-C_6$  ou xylylène et
- R<sup>9</sup> représente un radical  $-CONH_2$ ,  $-CONHAlk$ ,  $-CON(Alk)_2$ ,  $-P(O)(OAlk)_2$  ou pyridyle-2,

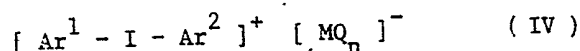


comme co-catalyseur, et

d) éventuellement d'autres additifs.

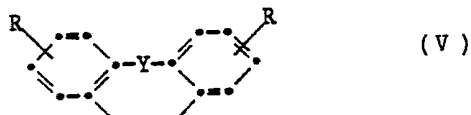
10.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composante a), un composé époxydique ou un mélange d'un composé époxydique avec d'autres composés polymérisables cationiquement ou un mélange de composés époxydiques.

11.- Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise, comme composante b), un sel d'iodonium aromatique répondant à la formule IV



dans laquelle

Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un radical phényle ou naphthyle ou un radical phényle porteur d'un ou plusieurs substituants pris dans l'ensemble constitué par les radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, les radicaux phényle et phénoxy, les halogènes, le groupe nitro et les radicaux alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, ou Ar<sup>1</sup> et Ar<sup>2</sup> forment ensemble un radical bivalent répondant à la formule V



dans laquelle Y désigne une liaison directe, -O-, -CH<sub>2</sub>- ou -CO- et R représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un halogène, un groupe nitro ou un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

- M représente un atome d'un métal ou d'un métalloïde pris dans l'ensemble constitué par B, P, As, Sb, Sn, Bi et Fe,
- Q représente le fluor ou le chlore et
- 5 n est égal à 4, à 5 ou à 6 et est supérieur d'une unité à la valence de M.