

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 28856 B1** (51) Cl. internationale : **C09D 4/00; C08G 6/02**

(43) Date de publication :
03.09.2007

(21) N° Dépôt :
29746

(22) Date de Dépôt :
09.03.2007

(30) Données de Priorité :
26.08.2004 DE 10 2004 041 197. 2

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2005/053678 28.07.2005

(71) Demandeur(s) :
DEGUSSA GMBH, Bennigsenplatz 1 40474 Düsseldorf (DE)

(72) Inventeur(s) :
GLÖCKNER, Patrick ; EWALD, Michael ; DENKINGER, Peter

(74) Mandataire :
SABA & CO

(54) Titre : **MATIERE RADIOSENSIBLE**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE DES MATIÈRES RADIOSENSIBLES QUI COMPRENENT UN CONSTITUANT LIANT ET DES PRODUITS DE RÉACTION POLYMÈRES À FAIBLE ODEUR, CES PRODUITS DE RÉACTION ÉTANT CONSTITUÉS DU PRODUIT DE RÉACTION D'ALDÉHYDES ET DE CÉTONES.

ABREGE

L'invention concerne des matières radiosensibles qui comprennent un constituant liant et des produits de réaction polymères à faible odeur, ces produits de réaction étant constitués du produit de réaction d'aldéhydes et de cétones.

Masse sensible au rayonnement

L'invention se rapporte à une masse inodore, sensible au rayonnement, se composant d'un liant et de polymères sensibles au rayonnement, à un procédé en vue de leur fabrication et à leur utilisation en tant qu'agents photoinitiateurs à volatilité faible.

Les substances de revêtement durcissables sous l'effet d'un rayonnement ont acquis ces dernières années de plus en plus d'importance, parce que la teneur en composés organiques volatils (COV) de ces systèmes est faible. Les composants filmogènes, dans la substance de revêtement, ont un poids moléculaire relativement bas et, par conséquent, une viscosité faible, de telle sorte que l'on peut renoncer à des proportions élevées de solvants organiques. On obtient des revêtements durables par formation, après application de la substance de revêtement, d'un réseau polymère à poids moléculaire élevé grâce, par exemple, à des réactions de réticulation induites sous l'effet de la lumière UV ou d'un faisceau électronique. A la suite de la formation d'un réseau, il se produit un retrait volumique, qui est indiqué dans la littérature comme étant une cause de l'adhésion partiellement médiocre des substances de revêtement durcissables sous l'effet d'un rayonnement sur des substrats différents [Surface Coatings International Part A, 2003/06, pages 221 - 228].

Les composants filmogènes sont, la plupart du temps, des liants, qui se composent de polymères ayant des groupements insaturés. Une vue d'ensemble des divers polymères utilisés habituellement aujourd'hui est fournie dans la référence Ink World, juillet 2003, pages 14 et suivantes.

Les liants se réticulent conformément, par exemple, à des mécanismes radicalaires ou cationiques. Cette

réaction est initiée par la lumière UV, par ajout de composés photosensibles, ce que l'on appelle des agents photoinitiateurs, le cas échéant, en présence d'agents de photosensibilisation, qui se décomposent en radicaux.

5

Les agents photoinitiateurs utilisés habituellement aujourd'hui peuvent être, par exemple, du groupe des benzophénones, des α -hydroxycétones, des α -aminocétones, des oxydes de monoacylphosphine ou des bisacylcétones.

10 La littérature pertinente est, par exemple, Journal of Coatings Technology, vol. 65, N° 819, avril 1993, pages 49 et suivantes, Surface Coatings International, 1999 (7), pages 344 et suivantes, Farbe und Lack, 7/97, pages 28 et suivantes.

15

Des composés sensibles au rayonnement, qui peuvent contenir, le cas échéant, de l'acétophénone en tant que sous-groupement ou des produits polymères dérivés ayant des groupements d'acétophénone, sont décrits dans les
20 brevets EP 0 346 788, EP 0 377 199 et DE 102 06 987.

Le brevet EP 0 346 788 décrit des composés organiques sensibles au rayonnement, copolymérisables, éthyléniquement instaurés, qui portent au moins un
25 groupement d'ester (méth)acrylique. Le brevet EP 0 377 199 décrit des masses réticulables aux rayons UV à base de copolymères d'esters (méth)acryliques.

Les groupements ester ne sont pas stables à l'hydrolyse,
30 à la suite de quoi il se produit une dégradation des polymères, qui est favorisée en cas de climat humide et chaud, en particulier en présence de composés basiques ou acides.

35 Les dérivés d'éthers vinyliques décrits dans le brevet DE 102 06 987 peuvent former avec l'oxygène de l'air des hydroperoxydes, qui peuvent alors induire une polymérisation précoce et non souhaitée et conduisent à

un vieillissement des polymères réticulés. La stabilité en milieu acide n'est en outre pas garantie.

Les résines de cétones-aldéhydes sont utilisées dans les substances de revêtement, par exemple, en tant que résines additives non saponifiables, pour améliorer certaines propriétés comme la brillance, la dureté ou la résistance aux rayures. En raison de leur poids moléculaire relativement faible, les résines de cétones-aldéhydes possèdent une viscosité faible à l'état fondu et en solution et servent, par conséquent, dans les substances de revêtement, entre autres, en tant que charges fonctionnelles filmogènes.

Les résines de cétones-aldéhydes disposent habituellement de groupements hydroxyde et ne peuvent, par conséquent, être réticulées qu'avec, par exemple, des polyisocyanates ou des résines d'amines. Ces réactions de réticulation peuvent être amorcées ou accélérées habituellement par voie thermique.

Pour des réactions de réticulation amorcées à l'aide de rayonnement conformément à des mécanismes de réaction cationiques et/ou radicalaires, les résines de cétones-aldéhydes ne sont pas appropriées. On utilise, par conséquent, les résines de cétones-aldéhydes habituellement dans des systèmes de revêtement durcissables sous l'effet d'un rayonnement, par exemple, en tant que composants adjuvants filmogènes, toutefois non réticulants. Des revêtements de ce genre possèdent souvent, en raison de leur proportion non réticulée, une résistance faible vis-à-vis de l'essence, des produits chimiques ou des solvants.

Les brevets DE 23 45 624, EP 736 074, DE 28 47 796, DD 24 0318, DE 24 38 724, JP 09143396 décrivent l'utilisation des résines de cétones-aldéhydes et de cétones, par exemple, les résines de cyclohexanone-

formaldéhyde dans des systèmes durcissables sous l'effet d'un rayonnement. Les réactions de réticulation induites par irradiation de ces résines ne sont pas décrites. Les résines de cétones-formaldéhydes en tant qu'agents
5 photoinitiateurs ne sont par contre pas décrites.

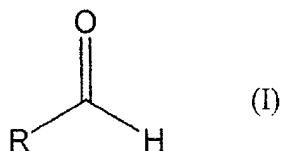
La conversion de type polymérisation des résines de cyclohexanone-formaldéhyde avec des composés azoïques est décrite dans „Die Angewandte Makromolekulare
10 Chemie“, 168 (1989), pages 129 et suivantes. Le procédé est compliqué à l'échelle industrielle. Comme on utilise des composés azoïques, la fabrication est associée à des mesures de sécurité élevées. Les composés azoïques sont en outre instables du point de
15 vue thermique, et un stockage est donc compliqué.

Dans „Journal of Applied Polymer Science“, vol. 72 (1999), pages 927 et suivantes, on décrit des résines de cyclohexanone et d'acétophénone-formaldéhyde, qui
20 deviennent photoactives par une liaison à 10 % en mole de benzoïne ou d'éthers benzoïne-butyliques. La synthèse est compliquée, parce qu'elle est menée en deux étapes, qui durent plus de 16 heures. Une conversion complète n'est pas assurée, de telle sorte que des
25 constituants volatils peuvent être contenus. Les proportions à faible poids moléculaire réduisent en sus le profil de performances de revêtements de haute qualité pour ce qui est des propriétés mécaniques.

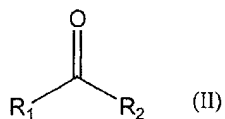
30 L'objet de la présente invention était la fabrication d'une masse sensible au rayonnement, se composant d'un composant de liant et de polymères inodores sensibles au rayonnement, qui sont appropriés en tant qu'agents photoinitiateurs polymères et qui possèdent une faible
35 volatilité, qui sont largement compatibles avec des matières premières diverses et qui sont faciles à incorporer, un procédé en vue de leur fabrication ainsi que leur utilisation en vue de l'amorçage des réactions

de réticulation radicalaires, induites sous l'effet de la lumière UV, de substances de revêtement, d'adhésifs, d'encres d'imprimerie et d'encres, de revêtements de gels, de vernis d'ébéniste, de glacis, de pâtes pigmentaires, de mastics, d'articles cosmétiques et/ou de matériaux d'étanchéité et de matériaux isolants. L'objet était en outre, grâce à l'utilisation de ces polymères sensibles au rayonnement, d'améliorer la brillance, la résistance aux solvants et aux produits chimiques ainsi que la dureté de ces systèmes.

Cet objet conformément aux revendications du brevet a pu être réalisé d'une manière surprenante par la mise à disposition de la masse sensible au rayonnement selon l'invention, en ce que, par exemple, on fabrique et on utilise, dans des substances de revêtement ou des adhésifs, des produits de réaction polymères issus de la réaction d'aldéhydes de la formule générale I et de cétones de la formule générale II, le cas échéant, avec utilisation de cétones supplémentaires.

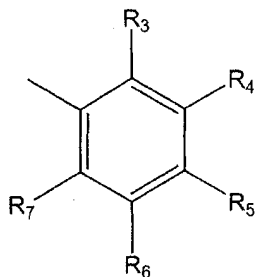


avec R = H, un radical alkyle, non ramifié ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical aryle



avec R₁ = un radical alkyle non ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone et

R₂ =

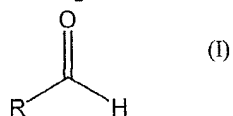


avec R₃ à R₇ = H, un alkyle, OCH₃, OC₂H₅, Cl, F, COO(C₁-C₃-alkyle).

5 R₄ à R₆ peuvent en outre désigner OH, SH.

L'objet de l'invention est, par conséquent, des produits de réaction polymères, inodores, sensibles au rayonnement, contenant, pour l'essentiel, le produit
10 de réaction

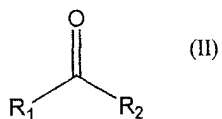
A) d'aldéhydes de la formule générale I



avec R = H, un radical alkyle, non ramifié ou ramifié,
15 ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical aryle

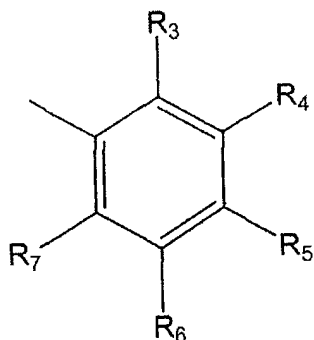
et

B) au moins une cétone de la formule générale II



20 avec R₁ = un radical alkyle non ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone et

R₂ =



5

les radicaux R₃ à R₇ désignant H, un alkyle, OCH₃, OC₂H₅, Cl, F, COO(C₁-C₃-alkyle), R₄ à R₆ représentant en outre OH, SH,

10 et

C) le cas échéant, une cétone supplémentaire à CH acide,

15 en vue de l'utilisation en tant qu'agents photoinitiateurs polymères ayant une volatilité faible dans des substances de revêtement, des adhésifs, des encres d'imprimerie et des encres, des revêtements de gels, des vernis d'ébéniste, des glacis, des pâtes
20 pigmentaires, des mastics, des articles cosmétiques et/ou des matériaux d'étanchéité et des matériaux isolants.

En tant que composants d'aldéhyde A) selon la formule I,
25 sont appropriés des aldéhydes en principe non ramifiés ou ramifiés, comme, par exemple, le formaldéhyde, le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde, le n-butyraldéhyde et/ou l'iso-butyraldéhyde, la valérianaldéhyde ainsi que le dodécanal. En général, on peut utiliser tous les
30 aldéhydes cités dans la littérature comme étant appropriés pour les synthèses de résines de cétones-

aldéhydes. On utilise, de préférence, toutefois, le formaldéhyde ou le benzaldéhyde seuls ou en mélanges.

Le formaldéhyde requis est utilisé habituellement en tant que solution aqueuse ou alcoolique à 20 à 40 % en poids (par exemple le méthanol ou le butanol). D'autres formes d'utilisation du formaldéhyde, comme, par exemple, aussi l'utilisation du para-formaldéhyde ou du trioxanne, sont également possibles.

10

Des exemples de cétones B) selon la formule II sont l'acétophénone, des dérivés d'acétophénone à substitutions dans le noyau, comme l'hydroxyacétophénone, la méthylacétophénone, l'éthylacétophénone, la tert-butylacétophénone, la cyclohexylacétophénone.

Peuvent être contenus en plus du composant B) des cétones supplémentaires C) en mélange, comme, par exemple, l'acétone, la 4-tert-butylméthylcétone, la méthylnaphtylcétone, l'hydroxynaphtylcétone, la méthyléthylcétone, l'heptanone-2, la pentanone-3, la méthylisobutylcétone, la propiophénone, la cyclopentanone, la cyclododécanone, des mélanges de 2,2,4- et de 2,4,4-triméthylcyclopentanone, la cycloheptanone et la cyclooctanone, la cyclohexanone et toutes les cyclohexanones, à substitutions alkyle, ayant un ou plusieurs radicaux alkyle, qui présentent en tout de 1 à 8 atomes d'hydrocarbure, individuellement ou en mélange. En tant qu'exemples de cyclohexanones à substitutions alkyle, on peut citer la 4-tert-amylcyclohexanone, la 2-sec-butylcyclohexanone, la 2-tert-butylcyclohexanone, la 4-tert-butylcyclohexanone, la 2-méthylcyclohexanone et la 3,3,5-triméthylcyclohexanone.

On peut utiliser la benzoïne ou des éthers alkyle comme, par exemple, les éthers méthylique, éthylique,

propylique, iso-butylique de la benzoïne en tant que composant C), dans une moindre mesure, jusqu'à 9,9 % en moles maximum par rapport aux composants de cétones B) et C).

5

En général, on peut cependant utiliser toutes les cétones citées en tant qu'appropriées pour les synthèses de résines de cétones et de cétones-aldéhydes dans la littérature, en règle générale toutes les cétones à CH acide, en tant que cétone supplémentaire C).

10

On préfère les produits de réaction issus de la réaction du formaldéhyde et/ou du benzaldéhyde avec l'acétophénone, l'hydroxyacétophénone, la méthylacétophénone, l'éthylacétophénone, la tert-butylacétophénone et/ou la cyclohexylacétophénone ainsi que, le cas échéant, avec la 4-tert-butylméthylcétone, la cyclohexanone, la 4-tert-butylcyclohexanone, la 3,3,5-triméthylcyclohexanone et/ou l'heptanone.

15

20

La synthèse des polymères à partir des composants A), B) et, le cas échéant, C) se fait dans une réaction de condensation d'une manière connue dans la littérature en milieu basique (Dieter Stoye, Werner Freitag, Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, éditeur Carl Hanser Verlag, Munich, Vienne, 1996, pages 164 et suivantes; brevets US-PS 2 540 885; US-PS 2 540 886; DE-PS 11 55 909; DL-PS 12 433; DE-PS- 13 00 256; DE-PS 12 56 898; DE 33 24 287; DE 10 33 8580.0, EP 0 007 106; DE 12 65 415).

25

30

Conditions de réaction :

35 Solvants :

La réaction peut être effectuée par utilisation d'un solvant auxiliaire. Se sont avérés appropriés des alcools comme, par exemple, le méthanol ou l'éthanol.

Il est également possible d'utiliser, en tant que solvant auxiliaire, des cétones hydrosolubles, comme, par exemple, la méthyléthylcétone ou l'acétone, qui réagissent alors pour s'incorporer dans la résine.

5

Bases :

En vue de la fabrication des produits formant la base de l'invention à partir de A), de B) et, le cas échéant, de C), on utilise de 0,05 à 10 % en moles (par rapport à la cétone utilisée) d'au moins une base. On préfère les hydroxydes (de métaux), comme, par exemple, les hydroxydes des cations NH_4 , Li, Na, K. On utilise, plus préférentiellement, l'hydroxyde de potassium et/ou de sodium.

15

Rapport de la cétone aux composants d'aldéhyde :

Le rapport entre les composants de cétone (somme B)+C) et les composants d'aldéhyde A) peut varier entre 1 à 0,9 et 1 à 4. On préfère toutefois un rapport cétone/aldéhyde entre 1 à 1 et 1 à 2,5. Les composants de cétone et les composants d'aldéhyde peuvent être ajoutés sous forme pure ou dans des solvants, comme cités ci-dessus ou sous forme aqueuse. On préfère particulièrement utiliser une solution aqueuse ou alcoolique de formaldéhyde, du trioxanne et/ou du paraformaldéhyde.

20

25

Rapport de la cétone B) au composant C) :

Par rapport à la somme totale des cétones utilisées B) et C), le composant de cétone B) peut être contenu dans la gamme de 10 à 100 % en moles, de préférence entre 20 et 90 % en moles, plus préférentiellement, entre 25 et 80 % en moles. Le composant de cétone C) peut être utilisé dans la gamme de 0 à 90 % en moles, de préférence de 10 à 80 % en moles, plus préférentiellement, de 20 à 75 % en moles.

30

35

Grâce à la nature et au rapport des composants les uns

par rapport aux autres, on peut faire varier, d'une manière simple, des propriétés, comme, par exemple, les propriétés de solubilité dans des solvants de polarités différentes, les compatibilités vis-à-vis d'autres 5 matières premières, les gammes de ramollissement, les températures de transition vitreuse ou d'autres fonctionnalités, comme, par exemple, les groupements OH, qui sont nécessaires pour la réticulation de systèmes dits Dual-Cure, se composant de liants 10 photopolymérisables, de liants contenant des groupements OH et, par exemple, de polyisocyanates, en tant qu'agents de réticulation.

Les produits de réaction polymères inodores, sensibles 15 au rayonnement, pertinents dans le cadre de l'invention issus de la réaction des composants A), B) et, le cas échéant, C) possèdent, selon la nature et le rapport entre les cétones B) et C) et les aldéhydes A)

- des gammes de fusion comprises entre 30 et 160°C, de 20 préférence entre 40 et 150°C, plus préférablement entre 40 et 125°C,
- des poids moléculaires moyens de 300 à 2 000, plus préférablement, de 400 à 1 500 g/mol,
- des indices de couleur (selon Gardner, à raison de 25 50 % dans l'acétate d'éthyle) inférieurs à 5, de préférence inférieurs à 4, plus préférablement inférieurs à 3,
- des indices OH compris entre 0 et 250 mg de KOH/g, de préférence entre 0 et 200 mg de KOH/g.

30

L'objet de l'invention est aussi l'utilisation des produits selon l'invention en vue de l'amorçage des réactions de réticulation radicalaires, induites sous l'effet de la lumière UV, de substances de revêtement, 35 d'adhésifs, d'encre d'imprimerie et d'encre, de revêtements de gels, de vernis d'ébéniste, de glaci, de pâtes pigmentaires, de mastics, d'articles cosmétiques et/ou de matériaux d'étanchéité et de matériaux

isolants, durcissables sous l'effet d'un rayonnement.

Il s'est avéré que des proportions comprises entre 5 et 80 % en masse, de préférence entre 10 et 70 % en masse, plus préférentiellement, entre 15 et 60 % en masse par rapport à la formulation totale, sont avantageuses.

Il s'est aussi avéré, en l'occurrence, que les produits selon l'invention sont largement compatibles avec des matières premières diverses et qu'ils se laissent facilement incorporer.

En tant que composants de liants des substances de revêtement, des adhésifs, des encres d'imprimerie et des encres, des revêtements de gels, des vernis d'ébéniste, des glacis, des pâtes pigmentaires, des mastics, des articles cosmétiques et/ou des matériaux d'étanchéité et des matériaux isolants, durcissables sous l'effet d'un rayonnement, sont appropriés, en principe, tous les liants insaturés, cités comme étant appropriés dans la littérature, qui sont accessibles à une réaction de réticulation radicalaire. Des exemples sont des acrylates d'uréthane, des acrylates époxy et des acrylates de polyester aromatiques et aliphatiques, des polyacrylates acrylés, des acrylates de polyéther, des polyesters insaturés, des résines alkyde, des résines de cétones-formaldéhydes.

Les substances de revêtement, les adhésifs, les encres d'imprimerie et les encres, les revêtements de gels, les vernis d'ébéniste, les glacis, les pâtes pigmentaires, les mastics, les articles cosmétiques et/ou les matériaux d'étanchéité et les matériaux isolants durcissables sous l'effet d'un rayonnement peuvent en outre contenir des diluants réactifs.

On préfère en tant que diluants réactifs l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique, des esters C₁-C₄₀-

alkyle et/ou des esters cycloalkyle de l'acide méthacrylique et/ou de l'acide acrylique, le méthacrylate de glycidyle, l'acrylate de glycidyle, l'acrylate de 1,2-époxybutyle, le méthacrylate de 1,2-
5 époxybutyle, l'acrylate de 2,3-époxy-cyclopentyle, le méthacrylate de 2,3-époxy-cyclopentyle ainsi que les amides analogues, le styrène et/ou ses dérivés pouvant aussi être ajoutés.

10 On préfère particulièrement l'acrylate de phénoxyéthyle, l'acrylate d'éthoxyéthoxyéthyle, l'acrylate d'isodécyle et l'acrylate d'isobornyle.

Une autre classe préférée de solvants réactifs sous
15 l'effet d'un rayonnement sont le diacrylate, le triacrylate et/ou le tétraacrylate et leurs analogues de méthacrylate, qui dérivent d'une manière formelle des produits de réaction de l'acide acrylique ou de
20 l'acide méthacrylique et d'un composant alcoolique avec clivage d'eau. En tant que composants alcooliques utilisables à cet effet, on utilise, par exemple, l'éthylèneglycol, le 1,2- et le 1,3-propanediol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol et le tripropylèneglycol, le triéthylèneglycol, le
25 tétraéthylèneglycol, le 1,2- et le 1,4-butanediol, le 1,3-butyléthylpropanediol, le 1,3-méthylpropanediol, le 1,5-pentanediol, le bis-(1,4-hydroxyméthyl)cyclohexane (cyclohexanediméthanol), la glycérine, l'hexanediol, le néopentylglycol, le triméthyloléthane, le
30 triméthylolpropane, le pentaérythritol, les bisphénols A, B, C, F, le norbornylèneglycol, le 1,4-benzyl-diméthanol et le 1,4-benzyl-diéthanol, le 2,4-diméthyl-2-éthylhexane-1,3-diol, le 1,4- et le 2,3-butylèneglycol, le di- β -hydroxyéthylbutanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le
35 décanediol, le dodécanediol, le néopentylglycol, le cyclohexanediol, le triméthylolpropane, le 3(4),8(9)-bis(hydroxyméthyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane (digidol),

le 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,2-bis-[4-(β -hydroxyéthoxy)phényl]propane, le 2-méthylpropanediol-1,3, le 2-méthylpentanediol-1,5, le 2,2,4(2,4,4)-triméthylhexanediol-1,6, l'hexanetriol-1,2,6, le
5 butanetriol-1,2,4, l'isocyanurate de tris-(β -hydroxyéthyle), le mannitol, le sorbitol, les polypropylèneglycols, les polybutylèneglycols, le xylylèneglycol ou l'ester néopentylglycolique de l'acide hydroxypivalique, seuls ou en mélanges.

10 On préfère particulièrement toutefois le diacrylate de dipropylèneglycol (DPGDA) et/ou le diacrylate de tripropylèneglycol (TPGDA), le diacrylate d'hexanediol (HDDA), le triacrylate de triméthylolpropane, seuls ou
15 en mélange.

En général, on peut utiliser, cependant, tous les diluants réactifs cités dans la littérature comme étant appropriés pour les vernis durcissables sous l'effet
20 d'un rayonnement.

Les substances de revêtement, les adhésifs, les encres d'imprimerie et les encres, les revêtements de gels, les vernis d'ébéniste, les glacis, les pâtes
25 pigmentaires, les mastics, les articles cosmétiques et/ou les matériaux d'étanchéité et les matériaux isolants, durcissables sous l'effet d'un rayonnement, peuvent contenir, en combinaison avec les composés photoréactifs polymères selon l'invention, des agents
30 photoinitiateurs et/ou des agents de photosensibilisation commerciaux supplémentaires.

Ceux-ci dérivent, par exemple, du groupe des phénylglyoxylates, des benzophénones, des α -
35 hydroxycétones, des α -aminocétones, des benzyldiméthylcétals, des monoacylphosphines, des amines tertiaires, des bisacylphosphines, des métallocènes et/ou des bisacylcétones.

Des exemples en sont la 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, la α,α -diméthoxy- α -hydroxyacétophénone, la 2-méthyl-1-(4-méthylthio)phényl-2-morpholinopropan-1-one, la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone, la 4-(4-méthylphénylthiophényl)phénylméthanone, le phényltribromométhylsulfone, la 2-isopropyltioanthone, la 4-isopropyltioanthone, la benzophénone, l'éthyl-4-(diméthylamino)benzoate, le glyoxylate de méthylphényle, le benzoate de méthylbenzoyle, l'oxyde de diphényl(3,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine, des benzophénones substituées, comme, par exemple, la 4-méthylbenzophénone, seuls ou en mélange.

15

Les substances de revêtement, les adhésifs, les encres d'impressions et les encres, les revêtements de gels, les vernis d'énéniste, les glacis, les pâtes pigmentaires, les mastics, les articles cosmétiques et/ou les matériaux d'étanchéité et les matériaux isolants, durcissables sous l'effet d'un rayonnement, peuvent également contenir des adjuvants et des additifs, comme, par exemple, des agents inhibiteurs, de l'eau et/ou des solvants organiques, des agents de neutralisation, des substances tensioactives, des agents piègeurs d'oxygène et/ou de radicaux, des catalyseurs, des agents de protection contre la lumière, des agents d'azurage optique, des agents de thixotropie, des agents empêchant la formation d'une peau, des agents anti-mousse, des agents antistatiques, des agents épaississants, des additifs thermoplastiques, des colorants, des pigments, des agents ignifuges, des agents de séparation internes, des charges et/ou des agents gonflants.

35

Outre l'amorçage de réactions de neutralisation induites par une irradiation, les produits inodores selon l'invention améliorent, en particulier, la

brillance, la résistance aux solvants et aux produits chimiques ainsi que la dureté des substances de revêtement, des adhésifs, des encres d'impression et des encres, des revêtements de gels, des vernis
5 d'ébéniste, des glacis, des pâtes pigmentaires, des mastics, des articles cosmétiques et/ou des matériaux d'étanchéité et des matériaux isolants.

L'oxygène de l'air est un agent extincteur pour les
10 radicaux libres et ralentit ainsi la réaction de réticulation induite sous l'effet de la lumière UV; il peut même conduire à l'interruption de la réticulation des polymères. Pour pouvoir garantir malgré tout un bon durcissement, on travaille, dans le cas des systèmes
15 actuels, par exemple, avec de grandes quantités de photoinitiateur ou tout au moins avec des cires, qui forment une couche de blocage entre l'air et le revêtement. Un procédé largement répandu est le durcissement sous exclusion de l'oxygène de l'air, la
20 plupart du temps dans une atmosphère de gaz inerte, comme, par exemple, dans une atmosphère d'azote, de dioxyde de carbone ou de gaz rare. Tous les procédés décrits en vue du durcissement complet sont soit coûteux, soit conduisent à des inconvénients
25 supplémentaires. Dans le cas de l'utilisation de cires, la surface est matte et doit, par conséquent, le cas échéant, être polie. Les cires empêchent en outre la bonne adhésion des couches subséquentes sur la surface.

30 Il est particulièrement notable que la dureté superficielle des substances de revêtement, qui n'ont pas été durcies sous exclusion de l'oxygène, est particulièrement élevée. Il est, par conséquent, possible de renoncer, dans le cas d'un durcissement
35 induit par la lumière UV, à une atmosphère de gaz inerte ou aux cires décrites.

Les exemples suivants doivent expliciter davantage

l'invention réalisée, sans pour autant limiter son domaine d'application :

5 Exemples

Exemple 1 : Fabrication des produits de réaction polymères sensibles au rayonnement

600 g d'acétophénone, 108 ml de méthanol, 200 g de
10 produit Cavasol W 7 M (dérivé méthylé de la β -
cyclodextrine, société Wacker, Burghausen) et 180 g de
formaline (à raison de 30 % dans l'eau) sont introduits
initialement et chauffés en agitant dans le ballon à
15 50 °C. On ajoute 16 g de soude caustique à 25 %, le
mélange réactionnel s'échauffant à la température de 70
°C. On ajoute, en l'espace de 90 minutes, 330 g de
formaline (à raison de 30 % dans l'eau), on chauffe
alors à la température de 95 °C et on maintient le
20 mélange réactionnel pendant 5 heures au reflux.

La phase aqueuse est séparée de la phase de résine, la
résine est lavée jusqu'à neutralité à l'aide d'eau à la
température de 100 °C et est débarrassée sous vide,
25 jusqu'à une température de 150 °C, des constituants
volatils.

On obtient une résine jaunâtre, claire et friable, qui
est soluble à 50% dans la méthyléthylcétone, l'acétone,
30 l'acétate d'éthyle et le xylène et qui possède un point
de ramollissement de 48 °C. L'indice de couleur selon
Gardner d'une solution à 50 % dans l'acétate d'éthyle
est de 2,2.

Exemple d'application

Solution de départ	A	B	C
Actilane 170 ¹⁾ (acrylate d'uréthane aromatique)	250	----	----
Actilane 320 ¹⁾ (ester d'acrylate)	----	250	----
Actilane 370 ¹⁾ (acrylate époxy)	----	----	250
TPGDA	250	250	250
Viscosité à la température de 23°C [mP.as]	4825	795	1250

Société Akzo Nobel

TPGDA = Diacrylate de tripropylèneglycol

5

Solution de vernis	A1	A2	B1	B2	C1	C2
Solution de départ A	50	50	----	----	----	----
Solution de départ B	----	----	50	50	----	----
Solution de départ C	----	----	----	----	50	50
Produit de réaction de l'exemple 1 (40% dans le TPGDA)	50	----	50	----	50	----
Ebecryl ITX ²⁾	----	10	----	10	----	10
Remarques		IT X dif. sol.		IT X dif. sol.		IT X dif. sol.

²⁾UCB

dif. sol. = difficilement soluble

10 Les solutions ont été appliquées à l'aide d'un cadre d'étirage sur des plaques de verre et ont été exposées à six reprises à de la lumière pendant 6 secondes (équipement TECHNIGRAF UV4/120/2 80 W). Les solutions pures A, B et C ne forment aucun film réticulé.

Solution de vernis	Évaluation optique du film de vernis	Ép. de couche [µm]	Dureté selon König ¹⁾	Essai MEC (cycle de va-et-vient) ²⁾
A1	Incolore, clair, très bon écoulement	34-48	43	130
A2	Jaune, clair, légèrement mat, parsemé saturé de piqûres d'aiguille	36-49	22	55
B1	Incolore, clair, brillant, très bon écoulement	27-35	172	> 150
B2	Jaune, clair, brillant, bon écoulement	28-34	90	> 150
C1	Incolore, clair, brillant, très bon écoulement	28-39	113	> 150
C2	Jaune, clair, brillant, bon écoulement	32-41	37	70

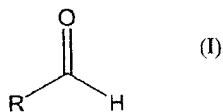
1) Conformément à la norme DIN EN ISO 1522

2) Dans le cas de l'essai MEC, on déplace, en un mouvement de va-et-vient, entre un coussin de contrôle de 1 kg et la surface à examiner, un chiffon durci à l'aide de méthyléthylcétone MEC sur la surface (cycle de va-et-vient). On mesure le nombre de cycles à partir duquel le revêtement présente une modification.

Revendications :

1. Masse sensible au rayonnement,
 5 se composant d'un composant de liant et de produits de
 réaction polymères inodores, se composant du produit de
 réaction entre

A) des aldéhydes de la formule générale I

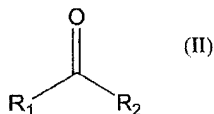


10

avec R = H, un radical alkyle, non ramifié ou ramifié,
 ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical aryle

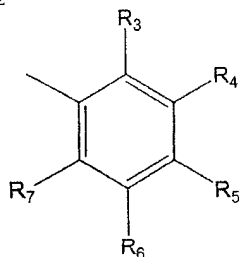
et

15 B) au moins une cétone de la formule générale II



avec R₁ = un radical alkyle non ramifié, ayant de 1 à 12
 atomes de carbone et

R₂ =



20

les radicaux R₃ à R₇ désignant H, un alkyle, OCH₃, OC₂H₅,
 Cl, F, COO(C₁-C₃-alkyle), R₄ à R₆ désignant en sus OH, SH
 et

25

C) le cas échéant, une cétone supplémentaire à CH acide.

2. Masse sensible au rayonnement selon la revendication
 1,
 caractérisée

en ce que l'on utilise, en tant que composants d'aldéhyde A), le formaldéhyde, le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde, le n-butyraldéhyde et/ou l'iso-butyraldéhyde, le valérianalaldéhyde ainsi que le docécanal seuls ou en combinaison.

3. Masse sensible au rayonnement selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise, en tant que composants de cétone F) l'acétophénone et des dérivés d'acétophénone à substitutions dans le noyau, seuls ou en combinaison.

4. Masse sensible au rayonnement selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'on utilise, en tant que dérivés d'acétophénone à substitutions dans le noyau, l'hydroxyacétophénone, la méthylacétophénone, l'éthylacétophénone, la tert-butylacétophénone ou la cyclohexylacétophénone seules ou en combinaison.

5. Masse sensible au rayonnement selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'on utilise, en tant que composant de cétone supplémentaire à CH acide C) l'acétone, la 4-tert-butylméthylcétone, la méthylnaphtylcétone, l'hydroxynaphtylcétone, la méthyléthylcétone, l'heptanone-2, la pentanone-3, la méthylisobutylcétone, la propiophénone, la cyclopentanone, la cyclododécanone, des mélanges de 2,2,4- et 2,4,4-triméthylcyclopentanones, la cycloheptanone, la cyclooctanone, la cyclohexanone et toutes les cyclohexanones, à substitutions alkyle, ayant un ou plusieurs radicaux alkyle, qui présentent en tout de 1 à

8 atomes d'hydrocarbure, seuls ou en combinaison.

6. Masse sensible au rayonnement selon la revendication 5, caractérisée

5 en ce que l'on utilise, en tant que cyclohexanone substituée alkyle la 4-tert-amylcyclohexanone, la 2-sec-butylcyclohexanone, la 2-tert-butylcyclohexanone, la 4-tert-butylcyclohexanone, le 2-méthylcyclohexanone et la 3,3,5-triméthylcyclohexanone, seules ou en combinaison.

10

7. Masse sensible au rayonnement, selon la revendication 1, 5 et 6, caractérisée

15 en ce que l'on peut remplacer au maximum 9,9 % en moles du composant de cétone C), par rapport à la somme de B) et de C), par la benzoïne ou un éther alkyle.

8. Masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque des revendications précédentes,

20

caractérisée

25 en ce que les produits de réaction polymères, issus de la réaction des composants A), B) et, le cas échéant, C), présentent des gammes de fusion compris entre 30 et 160 °C, des poids moléculaires moyens de 300 à 2 000, des indices de couleurs (selon Gardner, à raison de 50 % dans l'acétate d'éthyle) inférieurs à 5 et des indices OH compris entre 0 et 250 mg de KOH/g.

9. Masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque des revendications précédentes,

30

caractérisée

35 en ce que les produits de réaction polymères, issus de la réaction des composants A), B) et, le cas échéant, C), sont présents dans la masse sensible au rayonnement dans des proportions de 5 à 80 % en masse, par rapport à la formulation globale.

10. Masse sensible au rayonnement selon la

revendication 1,
caractérisée
en ce que l'on utilise, en tant que composants de liant,
des liants insaturés, qui sont accessibles grâce une
5 réaction de réticulation radicalaire.

11. Masse sensible au rayonnement selon la
revendication 1 et 10,
caractérisée
10 en ce que l'on utilise, en tant que composants de
liant, des acrylates d'uréthane, des acrylates époxy
et des acrylates de polyester aromatiques et
aliphatiques, des polyacrylates acrylés, des acrylates
de polyéther, des polyesters insaturés, des résines
15 alkyle et des résines de cétones-formaldéhydes
acrylés, seuls ou en combinaison.

12. Masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque
des revendications précédentes,
20 caractérisée
en ce que la masse sensible au rayonnement contient des
diluants réactifs.

13. Masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque
25 des revendications précédentes,
caractérisée
en ce que l'on utilise, en tant que diluants réactifs,
l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des esters C₁-
C₄₀-alkyle, des esters cycloalkyle de l'acide
30 méthacrylique, de l'acide acrylique, le méthacrylate de
glycidyle, l'acrylate de glycidyle, l'acrylate de 1,2-
époxybutyle, le méthacrylate de 1,2-époxybutyle,
l'acrylate de 2,3-époxycyclopentyle, le méthacrylate de
2,3-époxycyclopentyle ainsi que les amides analogues, le
35 styrène et ses dérivés, le diacrylate, triacrylate et/ou
le tétraacrylate et leurs analogues de méthacrylate, qui
dérivent d'une manière formelle des produits de réaction
de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique et d'un

composant alcoolique, avec clivage d'eau, seuls ou en combinaison.

14. Masse sensible au rayonnement selon la revendication
5 13,
caractérisée
en ce que l'on utilise, en tant que composants
alcooliques, pour les diluants réactifs,
l'éthylèneglycol, le 1,2- et le 1,3-propanediol, le
10 diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol et le
tripropylèneglycol, le triéthylèneglycol, le
tétraéthylèneglycol, le 1,2- et le 1,4-butanediol, le
1,3-butyléthylpropanediol, le 1,3-méthylpropanediol, le
1,5-pentanediol, le bis-(1,4-hydroxyméthyl)cyclohexane
15 (cyclohexanediméthanol), la glycérine, l'hexanediol, le
néopentylglycol, le triméthyloléthane, le
triméthylolpropane, le pentaérythritol, les bisphénols
A, B, C, F, le norbornylèneglycol, le 1,4-
benzyl diméthanol et le 1,4-benzyl diéthanol, le 2,4-
20 diméthyl-2-éthylhexane-1,3-diol, le 1,4- et le 2,3-
butylèneglycol, le di- β -hydroxyéthylbutanediol, le 1,5-
pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,8-octanediol, le
décanediol, le dodécanediol, le néopentylglycol, le
cyclohexanediol, le triméthylolpropane, le 3(4),8(9)-
25 bis(hydroxyméthyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane (digidol),
le 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 2,2-bis-[4-
(β -hydroxyéthoxy)phényl]propane, le 2-méthylpropanediol-
1,3, le 2-méthylpentanediol-1,5, le 2,2,4(2,4,4)-
triméthylhexanediol-1,6, l'hexanetriol-1,2,6, le
30 butanetriol-1,2,4, l'isocyanurate de tris-(β -
hydroxyéthyle), le mannitol, le sorbitol, des
polypropylèneglycols, des polybutylèneglycols, le
xylylèneglycol ou l'ester néopentylglycolique de l'acide
hydroxypivalique, seuls ou en mélanges.

35

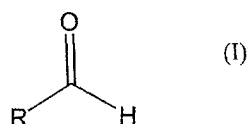
15. Masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque
des revendications précédentes,
caractérisée

en ce que la masse sensible au rayonnement contient des agents photoinitiateurs et/ou des agents de photosensibilisation supplémentaires.

5 16. Masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'on utilise, en tant qu'agents photoinitiateurs et/ou en tant qu'agents de
 10 photosensibilisation, des phénylglyoxylates, des benzophénones, des α -hydroxycétones, des α -aminocétones, des benzyldiméthylcétals, des monoacylphosphines, des amines tertiaires, des bisacylphosphines, des métalloènes et des bisacylcétones, seuls ou en
 15 combinaison.

17. Procédé de fabrication d'une masse sensible au rayonnement, caractérisé
 20 en ce que l'on utilise un composant de liant et des produits de réaction polymères inodores, se composant du produit de réaction

A) d'aldéhydes de la formule générale I

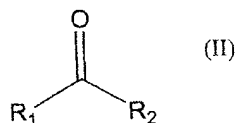


25

avec R = H, un radical alkyle, non ramifié ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical aryle

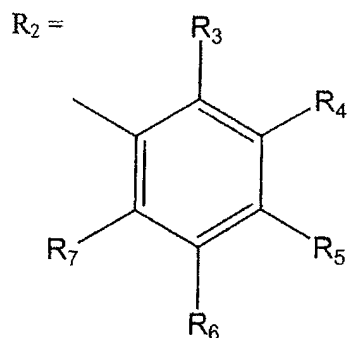
et

30 B) au moins une cétone de la formule générale II



avec R₁ = un radical alkyle non ramifié, ayant de 1 à 12

atomes de carbone et



les radicaux R₃ à R₇ désignant H, un alkyle, OCH₃, OC₂H₅, Cl, F, COO(C₁-C₃-alkyle),
 5 R₄ à R₆ désignant en sus OH, SH

et

C) le cas échéant, une cétone supplémentaire à CH
 10 acide.

18. Utilisation de la masse sensible au rayonnement selon l'une quelconque des revendications précédentes dans des substances de revêtement, des adhésifs, des
 15 encres d'imprimerie et des encres, des revêtements de gels, des vernis d'ébéniste, des glacis, des pâtes pigmentaires, des mastics, des articles cosmétiques et/ou des matériaux d'étanchéité et des matériaux isolants.

20

19. Utilisation de la masse sensible au rayonnement selon la revendication 18, la masse contenant, en outre, des adjuvants et des additifs : des agents inhibiteurs, de l'eau et/ou des solvants organiques,
 25 des agents de neutralisation, des substances tensioactives, des agents piègeurs d'oxygène et/ou de radicaux, des catalyseurs, des agents de protection contre la lumière, des agents d'azurage optique, des agents de thixotropie, des agents empêchant la
 30 formation d'une peau, des agents anti-mousse, des

agents antistatiques, des agents épaississants, des
additifs thermoplastiques, des colorants, des pigments,
des agents ignifuges, des agents de séparation
internes, des charges et/ou des agents gonflants, seuls
5 ou en combinaison.