



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011437A5

NUMERO DE DEPOT : 09700178

Classif. Internat. : C07F C08F G03F

Date de délivrance le : 07 Septembre 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 28 Février 1997 à 14H20 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

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

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : OXYDES D'ALKYLPHENYLBISACYLPHOSPHINES ET MELANGES DE PHOTOAMORCEURS CONTENANT DES OXYDES DE BISACYLPHOSPHINES.

PRIORITE(S) 04.03.96 CH CHA 55896

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 07 Septembre 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :

PEL M.
Conseiller adjoint

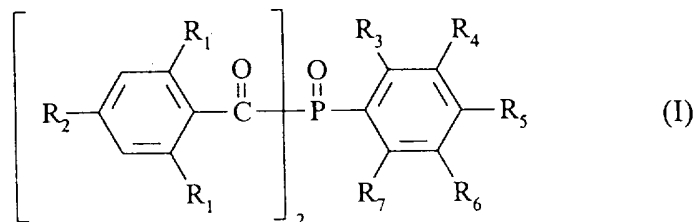
**Oxydes d'alkylphénylbisacylphosphines et mélanges de photoamorces
contenant des oxydes de bisacylphosphines**

L'invention concerne des oxydes d'alkylphénylbisacylphosphines et des
5 mélanges spéciaux d'oxydes de bisacylphosphines avec d'autres photoamorces.

Des composés de type oxyde de bisacylphosphine sont connus comme
photoamorces, par exemple d'après le document de brevet EP-A-184095. Des
oxydes d'alkylbisacylphosphines et des mélanges de ces composés avec des α -
hydroxycétone ou des composés de benzophénone sont décrits dans le document de
10 brevet GB-A-2259704. Dans le document de brevet EP-A-446175, on décrit des
mélanges de trois constituants, à savoir un oxyde de mono- ou bisacylphosphine, une
 α -hydroxycétone et une benzophénone.

Il existe dans la technique un besoin de photoamorces et de mélanges
de photoamorces actifs capables de durcir efficacement des compositions
15 photopolymérisables sans entraîner de phénomène extrême de jaunissement.

On a maintenant trouvé que des composés de formule I



20 dans laquelle

R_1 représente un reste alkyle en C_1-C_4 ,

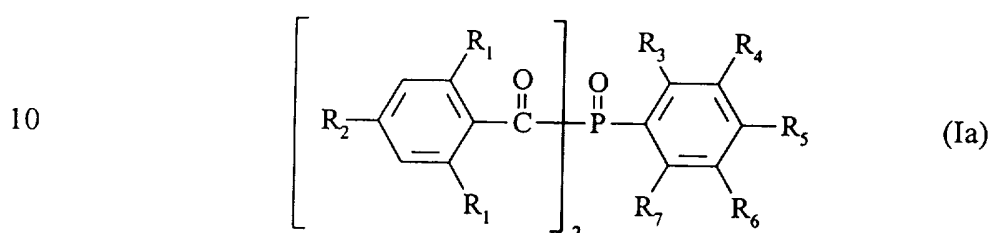
R_2 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ,
et

R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome
25 d'hydrogène ou d'halogène ou un reste alkyle en C_1-C_{20} , cyclopentyle, cyclohexyle,
alcényle en C_2-C_{12} , alkyle en C_2-C_{18} interrompu par un ou plusieurs atomes
d'oxygène, alkyle en C_1-C_4 substitué par phényle, phényle non substitué ou substitué
par un ou deux restes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 , à condition qu'au moins
l'un des restes R_3, R_4, R_5, R_6 et R_7 soit différent de l'hydrogène et à condition que,
30 lorsque R_1 et R_2 représentent un groupe méthyle, R_3 et R_6 ne soient pas le groupe
méthyle,

sont utilisables en tant que très bons photoamorces.

On a trouvé en outre que les photoamorceurs de formule Ia, en combinaison avec des composés de formule II, III et/ou IV forment des mélanges d'amorceurs ayant de bonnes propriétés de durcissement, en particulier en ce qui concerne le durcissement nécessaire, superficiel ou à cœur, de compositions polymérisables. Les compositions durcies présentent aussi des propriétés très avantageuses en ce qui concerne le jaunissement.

Un objet de cette demande est donc un mélange de photoamorceurs contenant au moins un composé de formule (Ia)



dans laquelle

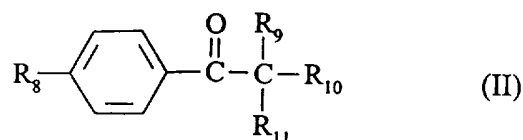
R₁ représente un reste alkyle en C₁-C₄,

15 R₂ représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄, et

R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un reste alkyle en C₁-C₂₀, cyclopentyle, cyclohexyle, alcényle en C₂-C₁₂, alkyle en C₂-C₁₈ interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, alkyle en C₁-C₄ substitué par phényle, phényle non substitué ou substitué

20 par un ou deux restes alkyle en C₁-C₄ et/ou alcoxy en C₁-C₄;

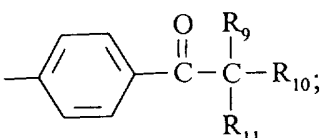
et au moins un composé de formule (II)



25 dans laquelle

R₈ représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈ ou

-OCH₂CH₂-OR₁₂, un groupe $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ ou un groupe $\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{A}}{\text{C}}} \right]_1$, dans

lequel l est un nombre de 2 à 10 et A représente un reste 

R₉ et R₁₀ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₆, phényle, alcoxy en C₁-C₁₆, -OSiR₁₃R₁₄R_{14a} ou -O(CH₂CH₂O)_q-alkyle en C₁-C₁₆, où q représente un nombre de 1 à 20, ou

5 R₉ et R₁₀ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau cyclohexyle;

R₁₄ représente un reste hydroxy, alcoxy en C₁-C₁₆ ou -O(CH₂CH₂O)_q-alkyle en C₁-C₁₆;

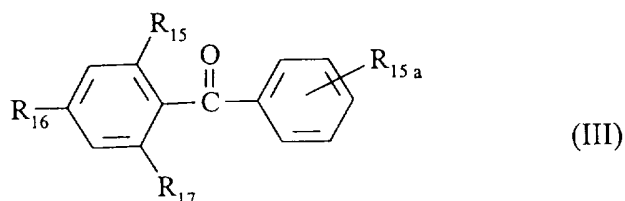
R₉, R₁₀ et R₁₁ ne représentant pas en même temps un reste alcoxy en C₁-C₁₆ ou -O(CH₂CH₂O)_q-alkyle en C₁-C₁₆;

10 R₁₂ représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₈, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{alkyle}$ en C₁-C₈ ou $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$, et

R₁₃, R_{14a} et R₁₄ sont indépendamment les uns des autres un reste alkyle en C₁-C₄ ou phényle;

et/ou au moins un composé de formule (III)

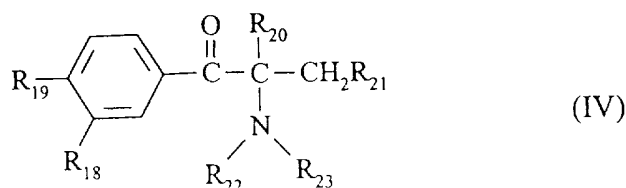
15



dans laquelle R₁₅, R_{15a}, R₁₆ et R₁₇ représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un reste méthyle, phényle, méthoxy, -COOH ou phényle non substitué ou substitué par alkyle en C₁-C₄, ou un groupe -OCH₂CH₂OR₁₂ ou -SCH₂CH₂OR₁₂, où R₁₂ a la définition donnée dans la formule II;

20 et/ou au moins un composé de formule (IV)

25

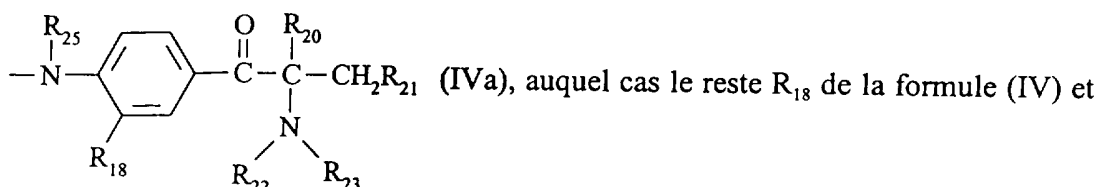


dans laquelle

R_{18} représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , alkylthio en C_1-C_4 ou halogéno ou un groupe $N(R_{22})_2$;

R_{19} a l'une des significations données pour R_{18} ou représente le groupe

5



le reste R_{18} de ce groupe (IVa) forment ensemble une liaison directe et les autres restes ont la définition donnée ci-dessous;

R_{20} représente un reste alkyle en C_1-C_8 ;

10 R_{21} représente un atome d'hydrogène ou un reste $-CH=CHR_{24}$, ou un reste phényle non substitué ou substitué une à trois fois par alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_4 ou halogène;

ou bien R_{20} et R_{21} forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau cyclohexyle;

15 R_{22} et R_{23} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste alkyle en C_1-C_4 , ou R_{22} et R_{23} forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle de cinq ou six chaînons saturé ou insaturé, pouvant être interrompu par $-O-$, $-NH-$ ou $-N(CH_3)-$;

R_{24} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ; et

20 R_{25} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{12} .

Le reste alkyle en C_1-C_{20} peut être linéaire ou ramifié et représente par exemple un reste méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, dodécyle, octadécyle ou eicosyle. Des restes préférés sont les restes alkyle en C_1-C_{18} , par exemple en C_1-C_{12} ou en C_1-C_8 , en particulier en C_1-C_4 .

25

Les restes alkyle en C_1-C_{18} , alkyle en C_1-C_6 , alkyle en C_1-C_4 peuvent avoir les mêmes significations dans la limite du nombre correspondant d'atomes de carbone.

30 Un reste alkyle en C_2-C_{18} interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène est par exemple interrompu 1 à 5 fois, par exemple 1 à 3 fois ou 1 ou 2 fois par $-O-$. On obtient par exemple des unités de structure telles que $-O(CH_2)_2OH$, $-O(CH_2)_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-[CH_2CH_2O]_y-CH_3$ avec $y = 1-5$, $-(CH_2CH_2O)_5CH_2CH_3$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$

ou $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Le reste $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q$ -alkyle en C_1-C_{16} représente 1 à 20 unités d'oxyde d'éthylène successives dont la chaîne est terminée par un alkyle en C_1-C_{16} . De préférence, q est compris entre 1 et 10, par exemple entre 1 et 8, en particulier entre 1 et 6. La chaîne d'unités d'oxyde d'éthylène est terminée par un alkyle en C_1-C_{12} , par exemple en C_1-C_8 , en particulier par un alkyle en C_1-C_4 . Le reste alkyle en C_1-C_{16} peut dans ce cas avoir les significations indiquées précédemment dans la limite du nombre d'atomes de carbone correspondant.

Le reste alcényle en C_2-C_{12} peut être linéaire ou ramifié et il peut y avoir plus d'une liaison insaturée dans la molécule. Des exemples en sont les restes vinyle, allyle, méthylvinyle, butényle, pentényle, hexényle, heptényle, octényle, nonényle, décényle ou dodécényle.

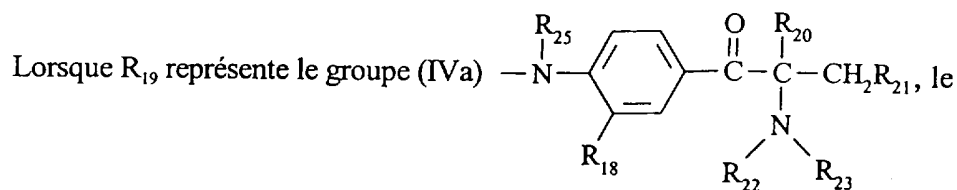
Le reste alcoxy en C_1-C_{18} peut être linéaire ou ramifié et représente par exemple un reste méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, sec-butoxy, tert-butoxy, pentyloxy, isopentyloxy, hexyloxy, heptyloxy, octyloxy, nonyloxy, décyl oxy, dodécyl oxy ou octadécyl oxy. Les restes préférés sont par exemple les restes alcoxy en C_1-C_{12} ou en C_1-C_8 , en particulier en C_1-C_4 . Les restes alcoxy en C_1-C_6 et alcoxy en C_1-C_4 peuvent avoir les mêmes significations que ci-dessus, dans la limite du nombre d'atomes de carbone correspondant.

Le reste alkylthio en C_1-C_4 peut être linéaire ou ramifié et est par exemple un reste méthylthio, éthylthio, propylthio, isopropylthio, butylthio ou tert-butylthio, en particulier méthylthio.

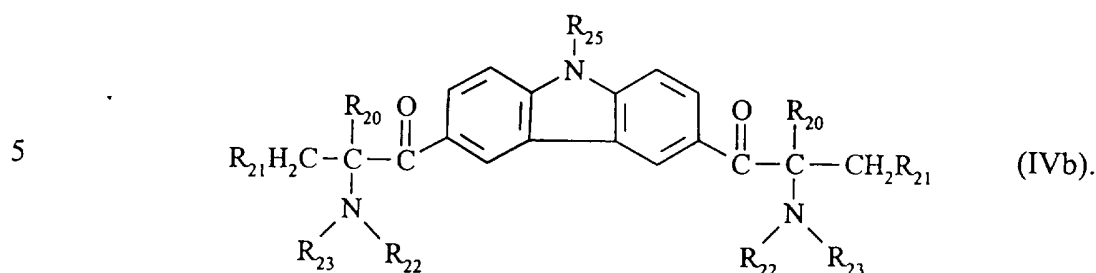
Un reste alkyle en C_1-C_4 substitué par phényle représente par exemple un reste benzyle, 2-phényléthyle, 3-phénylpropyle, α -méthylbenzyle ou α,α -diméthylbenzyle, en particulier benzyle.

Un reste phényle substitué est substitué une à cinq fois, par exemple une, deux ou trois fois, en particulier une ou deux fois sur le cycle phényle. La substitution s'effectue par exemple en position 2; 3; 4; 5; 2,4; 2,5; 2,6; 3,4; 3,5; 2,4,6 ou 3,4,5 du noyau phényle. Les substituants alkyle en C_1-C_4 et alcoxy en C_1-C_4 peuvent avoir les significations données ci-dessus. Des exemples de phényle substitué sont les restes tolyle, xyllyle, 4-méthoxyphényle, 2,4- ou 2,5-diméthoxyphényle, éthylphényle, 4-alcoxy-2-méthylphényle.

L'halogène est par exemple le chlore, le brome ou l'iode, en particulier le chlore.

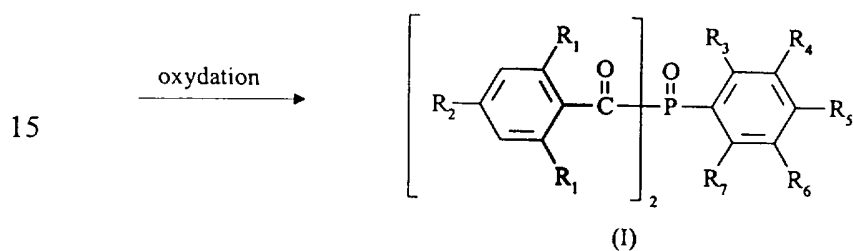
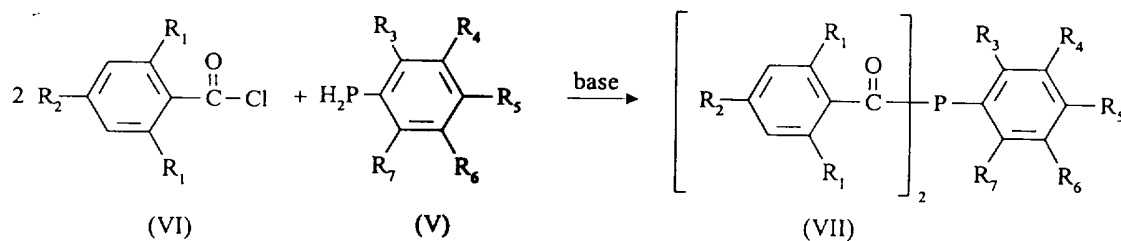


reste R₁₈ de la formule IV et le reste R₁₈ de ce groupe formant ensemble une liaison directe, on obtient des structures de formule IVb



Lorsque R₂₂ et R₂₃ forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle qui peut être interrompu par -O-, -NH- ou -N(CH₃)-, le cycle formé est par exemple un cycle morpholino, pipéridino ou méthylpipéridino.

10 On peut préparer les composés de formule I (et Ia) selon l'invention par exemple par double acylation d'une phosphine primaire (V) avec au moins 2 équivalents d'un chlorure d'acide (VI) en présence d'au moins deux équivalents d'une base, puis oxydation de la diacylphosphine (VII) obtenue, selon le schéma:

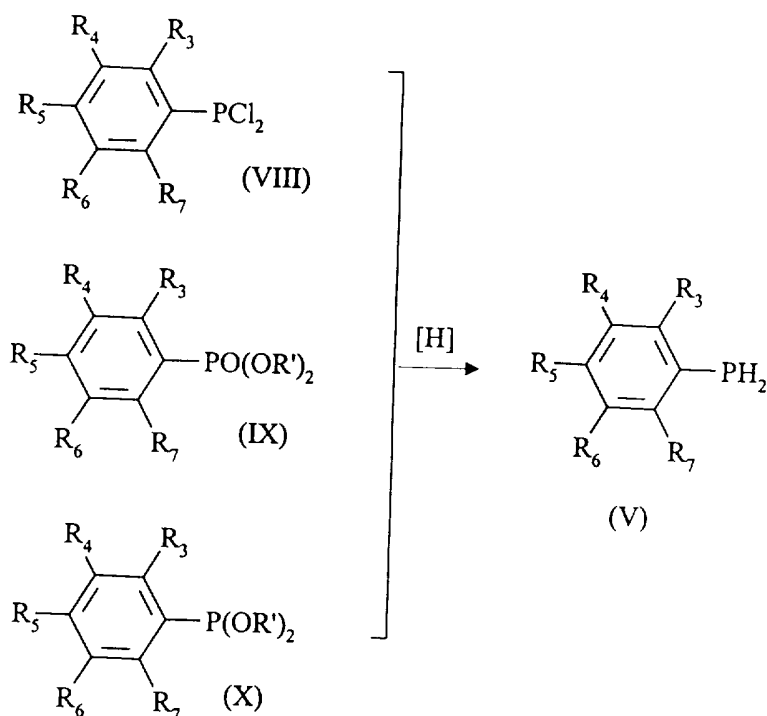


R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ ont les significations indiquées ci-dessus.

On peut utiliser comme bases par exemple des amines tertiaires, la pyridine, des métaux alcalins, du diisopropylamidolithium, du butyllithium, des carbonates de métaux alcalino-terreux, des alcoolates de métaux alcalins ou des hydrures de métaux alcalins. La première étape réactionnelle s'effectue
5 avantageusement en solution. Des solvants appropriés sont surtout des hydrocarbures comme, par exemple, des alcanes et des mélanges d'alcanes, le cyclohexane, le benzène, le toluène ou le xylène. La réaction s'effectue à différentes températures, selon le solvant et les produits de départ utilisés. Lorsque l'on utilise des bases
10 comme le diisopropylamidolithium ou le butyllithium, il est approprié de travailler à des températures comprises entre -40 et 0°C. Les réactions avec des amines tertiaires, des métaux alcalins ou des hydrures de métaux alcalins comme bases s'effectuent par exemple de façon appropriée à 10-120°C, de préférence à 20-80°C. Après avoir
15 séparé le chlorure formé avec la base, on peut isoler la phosphine (VII) par évaporation. On peut faire réagir ultérieurement le produit de réaction brut sans le purifier, ou bien on peut le purifier, par exemple par cristallisation. Mais on peut aussi mettre en œuvre la seconde étape réactionnelle avec la solution du produit brut, sans isoler le produit (VII). Comme agent d'oxydation dans la deuxième étape pour la
20 préparation de l'oxyde, on peut utiliser surtout du peroxyde d'hydrogène et des composés peroxydés organiques, par exemple de l'acide peracétique, de l'air, ou de l'oxygène pur.

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

On préparera par exemple les phosphines de formule (V) par réduction des dichlorures (VIII), des esters d'acide phosphonique (IX) ou des esters d'acides
25 phosphoneux (X) correspondants:



R' est par exemple un groupe méthyle ou éthyle.

Les réductions s'effectuent habituellement avec LiAlH_4 ; SiHCl_3 ; Ph_2SiH_2 ;

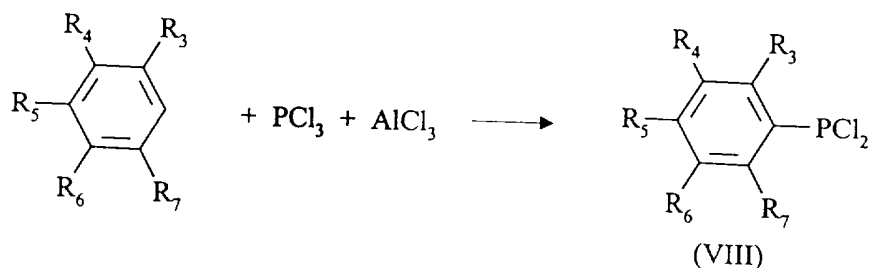
a) LiH b) H_2O ; a) Li /tétrahydrofurane b) H_2O ou a) Na /toluène b) H_2O .

5

On trouvera aussi l'hydrogénation avec LiAlH_4 par exemple dans *Helv. Chim. Acta*, n° 96, page 842.

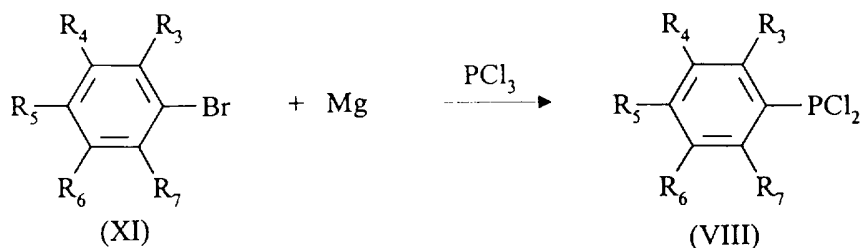
On peut obtenir les dérivés de dichlorophosphine de formule VIII par exemple par réaction d'un composé aromatique correspondant avec du trichlorure de phosphore et du chlorure d'aluminium.

10



On peut aussi obtenir les dichlorures (VIII) par exemple par réaction de Grignard du composé aromatique bromé (XI) correspondant avec PCl_3 (voir par exemple *Helv. Chim. Acta* 1952, n° 35, page 1412):

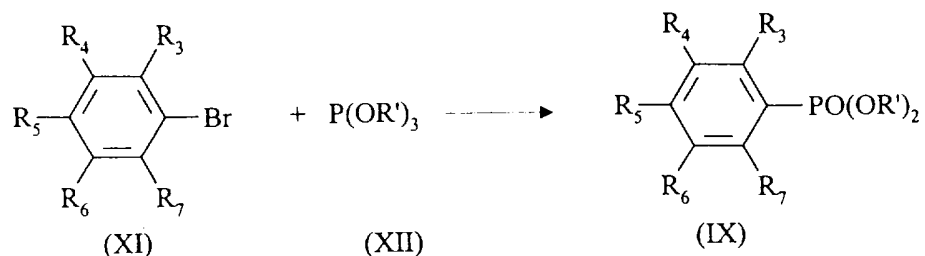
15



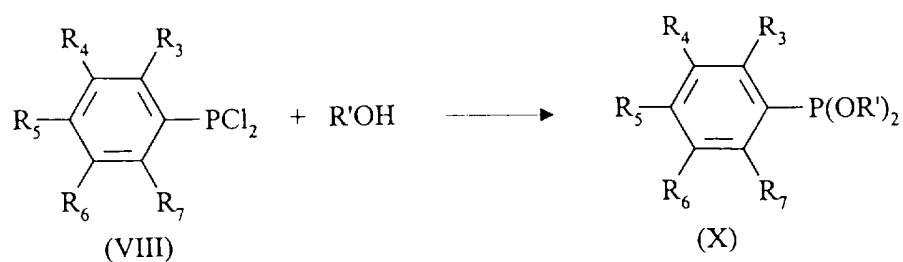
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ et R_7 ont la définition donnée précédemment.

On peut préparer les diesters de formule (IX) par exemple par réaction des composés aromatiques bromés (XI) avec un triester d'acide phosphoreux (XII).

5 Des réactions de ce type sont décrites par exemple dans le document de brevet DE-C-1810431.



10 On peut obtenir les esters d'acide phosphoneux (X) par exemple par réaction d'un dichlorure de phosphore (VIII) avec un alcool:



15 On obtient les composés aromatiques bromés (XI) par des réactions de bromation connues dans l'état de la technique comme, par exemple, par réaction de composés aromatiques alcoylés avec du N-bromosuccinimide ou du brome/acide acétique.

20 La préparation des chlorures d'acide de formule (VI) s'effectue par des procédés généralement connus de l'état de la technique.

La préparation des composés de formule II et de formule III est généralement connue et une partie des composés sont disponibles dans le commerce. La préparation de composés oligomères de formule II est décrite par exemple dans le

document de brevet EP-A-161 463. On trouvera une description de la préparation de composés de formule III par exemple dans le document de brevet EP-A-209 831.

On trouvera la préparation de composés de formule IV par exemple dans le document de brevet EP-A-3002 ou dans le document de brevet EP-A-284 561. En
5 outre, quelques composés de formule IV sont disponibles dans le commerce.

Des composés selon l'invention sont par exemple:

- l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine;
- l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2-méthylphénylphosphine;
- l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphénylphosphine;
- 10 l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diéthylphénylphosphine;
- l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,3,5,6-tétraméthylphénylphosphine.

La préparation des **mélanges** de photoamorceurs selon l'invention s'effectue par exemple par **mélange**, broyage, fusion ou dissolution des différents constituants, les constituants **liquides** pouvant par exemple servir de solvant pour les
15 différents partenaires de la **combinaison**. On peut aussi ajouter les constituants dans un solvant inerte.

Les mélanges de **photoamorceurs** contiennent par exemple 2 à 90 %, par exemple 5 à 50 %, 5 à 40 % ou **en particulier** 5 à 25 % de composés de formule Ia et 98 à 50 %, par exemple 95 à 60 %, **en particulier** 95 à 75 % de composés de formule
20 II, III et/ou IV. D'autres **mélanges intéressants** sont des mélanges dans lesquels la teneur en composés de formule Ia **du mélange** avec des composés de formule II et/ou III et/ou IV est de 30 à 70 %.

Des exemples **préférés** de composés de formule II et III sont le 1-benzoylcyclohexanol, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one et le 1-benzoyl-1-
25 hydroxy-1-méthyléthane.

Des exemples de **mélanges** de photoamorceurs selon l'invention sont
5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthyl**benzoyl**)phénylphosphine et 95 % de 1-benzoyl-1-
hydroxy-1-méthyléthane;
5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthyl**benzoyl**)phénylphosphine et 95 % de 1-benzoyl-
30 cyclohexanol;
25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthyl**benzoyl**)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-
cyclohexanol;
25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthyl**benzoyl**)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-
1-hydroxy-1-méthyléthane;
35 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthyl**benzoyl**)phénylphosphine et 75 % de 2,2-
diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one;

- 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine et 95 % de 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one;
- 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine et 75 % de 4-(2-hydroxyéthoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 5 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine et 95 % de 4-(2-hydroxyéthoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine et 95 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine et 95 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 10 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine et 75 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 15 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-tert-butyl-2,6-diméthylphénylphosphine et 95 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-tert-butyl-2,6-diméthylphénylphosphine et 95 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-tert-butyl-2,6-diméthylphénylphosphine et 75 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 20 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-tert-butyl-2,6-diméthylphénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 5 % d'oxyde de bis(2,6-diméthylbenzoyl)phénylphosphine et 95 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 25 5 % d'oxyde de bis(2,6-diméthylbenzoyl)phénylphosphine et 95 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 25 % d'oxyde de bis(2,6-diméthylbenzoyl)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 25 % d'oxyde de bis(2,6-diméthylbenzoyl)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 30 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine et 95 % de 1-benzoylcyclohexanol;
- 5 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine et 95 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;
- 35 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine et 75 % de 1-benzoylcyclohexanol;

25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane;

25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine et 75 % de 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one;

5 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine et 75 % de 4-(2-hydroxyéthoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane.

Des mélanges de photoamorceurs particulièrement intéressants sont obtenus par dissolution d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine dans un composé hydroxycétonique liquide. On utilise de préférence plus de 2, en particulier 3 constituants dans le mélange. On prépare de façon appropriée les
10 mélanges de trois constituants par mélange des différents constituants avec un léger chauffage, par exemple à une température de 50 à 60°C.

Un autre objet de la présente invention est constitué par des mélanges de photoamorceurs contenant au moins un composé de formule Ia et deux composés de
15 formule II.

Des mélanges à trois constituants préférés sont composés de

25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine,

70 % de 1-benzoylcyclohexanol et

5 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane; ou

20 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine,

60 % de 1-benzoylcyclohexanol et

15 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane; ou

25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine,

50 % de 1-benzoylcyclohexanol et

25 25 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane.

On préfère les composés de formule I dans lesquels R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 représentent un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1 - C_8 , phényle, allyle, benzyle, cyclohexyle ou un atome de chlore.

D'autres composés intéressants de formule I et Ia sont ceux dans lesquels
30 R_3 , R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1 - C_4 , en particulier méthyle, ou phényle.

Il faut faire ressortir les composés de formule I et Ia dans lesquels R_6 et R_7 représentent un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1 - C_4 , en particulier méthyle.

35 Les composés de formule I et Ia dans lesquels R_2 est un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1 - C_4 sont particulièrement préférés.

On préfère en outre les composés de formule I et Ia dans lesquels R₁ représente un reste méthyle.

On préfère aussi les composés de formule I et Ia dans lesquels R₁ et R₂ sont identiques.

5 Les composés de formule I et Ia dans lesquels R₁ et R₂ représentent un reste alkyle en C₁-C₄, en particulier méthyle, sont aussi intéressants.

On utilise de préférence dans les mélanges de photoamorceurs selon l'invention des composés de formule Ia dans lesquels R₃, R₄, R₅, R₆ et R₇ sont des atomes d'hydrogène.

10 D'autres composés de formule Ia utilisés de préférence sont ceux dans lesquels R₃ et R₆ représentent des restes méthyle.

D'autres mélanges de photoamorceurs préférés sont ceux qui contiennent des composés de formule Ia et des composés de formule II dans lesquels R₈ représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄,

15 -OCH₂CH₂OR₁₂, un groupe $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{A}}{\text{C}}}$ ou un groupe $\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{A}}{\text{C}}} \right]_1$; R₉ et R₁₀

représentent indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₃, phényle, alcoxy en C₁-C₁₂ ou -O(CH₂CH₂O)_q-alkyle en C₁-C₈, où q est un nombre de 1 à 10, ou R₉ et R₁₀ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau cyclohexyle; R₁₁ représente un reste hydroxy, alcoxy en C₁-C₄ ou
 20 -O(CH₂CH₂O)_q-alkyle en C₁-C₈; et/ou des composés de formule III, et/ou des composés de formule IV, où R₁₈ est un atome d'hydrogène ou un reste méthoxy; R₁₉ représente un reste méthoxy, méthylthio, morpholino ou un groupe de formule IVa; R₂₀ est un reste méthyle ou éthyle; R₂₂ et R₂₃ sont identiques et représentent des restes méthyle, ou forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle
 25 saturé de 5 ou 6 chaînons pouvant être interrompu par -O-; et R₂₅ représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₈.

Les mélanges de photoamorceurs contenant des composés de formule II dans lesquels R₈ représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ ou -OCH₂CH₂OR₁₂; R₉ et R₁₀ représentent indépendamment l'un de l'autre
 30 un atome d'hydrogène ou un reste phényle, méthyle ou méthoxy, ou R₉ et R₁₀ forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau cyclohexyle; et R₁₁ représente un groupe hydroxy ou méthoxy, sont également intéressants.

D'autres mélanges de photoamorceurs préférés sont ceux dans lesquels le composé de formule III est la benzophénone, la 2,4,6-triméthylphénylphénylcétone,

la 4-méthylphénylphénylcétone, la (3-méthyl-4-méthoxyphényl)(3-méthylphényl)-cétone; la 4-[(4-méthylphénylthio)phényl]phénylcétone, la 2-carboxyphénylphénylcétone ou la 4-(2-hydroxyéthoxy)phénylphénylcétone.

On préfère aussi les mélanges de photoamorceurs dans lesquels le
5 composé de formule II est le 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane, le 1-benzoylcyclohexanol, le 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-méthyléthane, le 1-(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-méthyléthane ou la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthane-1-one.

On préfère en outre les mélanges de photoamorceurs dans lesquels le
10 composé de formule IV est le 1-(3,4-diméthoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholino-propane, le 1-(4-méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-1-morpholinoéthane, le 1-(4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-diméthylaminopropane ou le 3,6-bis(2-méthyl-2-morpholino-1-oxopropyl)-9-octylcarbazole.

De plus, les mélanges de photoamorceurs dans lesquels le composé de
15 formule Ia est l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine, l'oxyde de bis[2,6-diméthyl-4-(2-méthylpropyl)benzoyl]phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,6-diméthylbenzoyl)phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine, sont intéressants.

20 Les mélanges de photoamorceurs selon l'invention contiennent de préférence comme composé de formule Ia l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine.

On préfère les mélanges sans benzophénone.

On préfère les mélanges contenant des composés de formule II.

25 Les mélanges de photoamorceurs contenant comme composé de formule Ia l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine; l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2-méthylphénylphosphine; l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphénylphosphine; l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diéthylphénylphosphine et/ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,3,5,6-tétraméthylphénylphosphine sont aussi intéressants.

30 On préfère en particulier un mélange de photoamorceurs contenant 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-cyclohexanol.

35 On préfère aussi un mélange de photoamorceurs contenant 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane.

Les mélanges de photoamorceurs contenant plusieurs composés de formule Ia ou des mélanges de composés de formule Ia avec d'autres oxydes de bisacylphosphines et/ou oxydes de mono-acylphosphines et des composés de formule II et/ou III, comme, par exemple, une combinaison d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, d'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)(1,4,4-triméthylpentyl)phosphine et de 1-benzoylcyclohexanol ou par exemple d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, d'oxyde de bis(2,6-diméthoxybenzoyl)(1,4,4-triméthylpentyl)phosphine et de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane ou, par exemple d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine, de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et/ou de 1-benzoylcyclohexanol, d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, d'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et/ou de 1-benzoylcyclohexanol, ou de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,4-dipentyloxyphénylphosphine, de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et/ou de 1-benzoylcyclohexanol, sont aussi intéressants.

On peut utiliser selon l'invention les composés de formule I et les mélanges de composés de formule Ia avec des composés de formule II et/ou III et/ou IV comme photoamorceurs pour la photopolymérisation de composés à insaturation éthylénique ou de mélanges contenant ces composés. Cette utilisation peut aussi s'effectuer en combinaison avec d'autres additifs.

L'invention concerne donc aussi des compositions photopolymérisables, contenant

- (a) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique et
- (b) comme photoamorceur, au moins un composé de formule I ou un mélange de photoamorceurs tel que décrit ci-dessus,

la composition pouvant contenir encore d'autres additifs en plus du constituant (b).

Les composés insaturés peuvent contenir une ou plusieurs doubles liaisons oléfines. Ils peuvent avoir une masse molaire faible (monomères) ou une masse molaire élevée (oligomères). Des exemples de monomères ayant une double liaison sont des acrylates ou des méthacrylates d'alkyle ou d'hydroxyalkyle comme, par exemple, l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, de 2-éthylhexyle ou de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate de méthyle ou d'éthyle. Les acrylates de silicones sont aussi intéressants. D'autres exemples sont l'acrylonitrile, l'acrylamide, le méthacrylamide, des (méth)acrylamides N-substitués, des esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, des éthers vinyliques comme l'isobutylvinyléther, le styrène, des alkyl- et halogénostyrènes, la N-vinylpyrrolidone, le

chlorure de vinyle ou le chlorure de vinylidène.

Des exemples de monomères contenant plusieurs doubles liaisons sont le diacrylate d'éthylèneglycol, de propylèneglycol, de néopentylglycol, d'hexaméthylèneglycol ou de bisphénol A, le 4,4'-bis(2-acryloyloxyéthoxy)diphénylpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate ou le tétracrylate de pentaérythritol, l'acrylate de vinyle, le divinylbenzène, le succinate de divinyle, le phtalate de diallyle, le phosphate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle ou l'isocyanurate de tris(2-acryloyléthyle).

Des exemples de composés de masse molaire élevée (oligomères) à plusieurs insaturations sont **des résines époxy acrylées**, des polyesters, des polyuréthanes et des polyéthers **acrylés** ou contenant des groupes éther vinyliques ou époxy. D'autres exemples d'**oligomères insaturés** sont des résines polyester insaturées préparées le plus souvent à **partir d'acide maléique**, d'acide phtalique et d'un ou plusieurs diols, et possédant des **masses molaires** d'environ 500 à 3000. On peut aussi utiliser des monomères et oligomères d'éthers vinyliques, et des oligomères à terminaison maléate avec des **chaînes principales** polyester, polyuréthane, polyéther, poly(éther vinylique) et époxy. **En particulier**, des combinaisons d'oligomères portant des groupes éther vinylique et de **polymères** tels que décrits dans le document de brevet WO 90/01512 conviennent bien. Mais on peut aussi prendre en considération des copolymères d'éther de vinyle et de monomères fonctionnalisés par l'acide maléique. Ces oligomères insaturés **peuvent être appelés** prépolymères.

Des composés **particulièrement** appropriés sont par exemple des esters d'acides carboxyliques à insaturation éthylénique et de polyols ou de polyépoxydes, et des polymères ayant des **groupes à insaturation éthylénique** dans la chaîne ou dans les groupes latéraux comme, **par exemple**, des polyesters, des polyamides et des polyuréthanes insaturés et leurs **copolymères**, du polybutadiène ou des copolymères de butadiène, du polyisoprène et **des copolymères** de l'isoprène, des polymères et des copolymères ayant des groupes (**méth**)acryliques dans les chaînes latérales, ainsi que des mélanges d'un ou plusieurs de **ces polymères**.

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

Comme polyols, **conviennent** des polyols aromatiques et en particulier des polyols aliphatiques et cycloaliphatiques. Des exemples de polyols aromatiques sont l'hydroquinone, le **4,4'-dihydroxydiphényle**, le 2,2-(di(4-hydroxyphényl)-

propane, et les novolaques et les résols. Des exemples de polyépoxydes sont ceux qui sont à base des polyols cités, en particulier des polyols aromatiques, et d'épichlorhydrine. En outre, les polymères et les copolymères contenant des groupes hydroxyle dans la chaîne polymère ou dans les groupes latéraux comme, par exemple, le poly(alcool vinylique) et ses copolymères ou un poly(méthacrylate d'hydroxyalkyle) ou ses copolymères, sont aussi appropriés en tant que polyols. D'autres polyols convenables sont des oligoesters avec des groupes hydroxyle terminaux.

Des exemples de polyols aliphatiques et cycloaliphatiques sont des alkylènediols ayant de préférence 2 à 12 atomes de carbone, comme l'éthylèneglycol, le 1,2- ou 1,3-propanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-butanediol, le pentanediol, l'hexanediol, l'octanediol, le dodécanediol, le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, des polyéthylèneglycols ayant des masses molaires comprises de préférence entre 200 et 1500, le 1,3-cyclopentanediol, le 1,2-, 1,3- ou 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-dihydroxyméthylcyclohexane, le glycérol, la tris(β -hydroxyéthyl)amine, le triméthyloléthane, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, le dipentaérythritol, et le sorbitol.

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

Des exemples d'esters sont: le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthyloléthane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthyloléthane, le diméthacrylate de tétraméthylèneglycol, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de pentaérythritol, le tétracrylate de pentaérythritol, le diacrylate de dipentaérythritol, le triacrylate de dipentaérythritol, le tétracrylate de dipentaérythritol, le pentacrylate de dipentaérythritol, l'hexacrylate de dipentaérythritol, l'octacrylate de tripentaérythritol, le diméthacrylate de pentaérythritol, le triméthacrylate de pentaérythritol, le diméthacrylate de dipentaérythritol, le tétraméthacrylate de dipentaérythritol, l'octaméthacrylate de tripentaérythritol, le diitaconate de pentaérythritol, le trisitaconate de dipentaérythritol, le penta-itaconate de dipentaérythritol, l'hexa-itaconate de dipentaérythritol, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diacrylate de 1,3-butanediol, le diméthacrylate de 1,3-butanediol, le diitaconate de 1,4-butanediol, le triacrylate de sorbitol, le tétracrylate de sorbitol, un triacrylate modifié de pentaérythritol, le

tétraméthacrylate de sorbitol, le pentacrylate de sorbitol, l'hexacrylate de sorbitol, des acrylates et méthacrylates d'oligoesters, le di- et le triacrylate de glycérol, le diacrylate de 1,4-cyclohexane, des bisacrylates et des bisméthacrylates de polyéthylèneglycol ayant une masse molaire comprise entre 200 et 1500, ou leurs
5 mélanges.

Comme constituant (a), on peut aussi utiliser les amides d'acides carboxyliques insaturés identiques ou différents avec des polyamines aromatiques, cycloaliphatiques et aliphatiques ayant de préférence 2 à 6, en particulier 2 à 4
10 groupes amino. Des exemples de telles polyamines sont l'éthylènediamine, la 1,2- ou 1,3-propylènediamine, la 1,2-, 1,3- ou 1,4-butylènediamine, la 1,5-pentylènediamine, la 1,6-hexylènediamine, l'octylènediamine, la dodécylènediamine, le 1,4-diaminocyclohexane, l'isophoronediamine, une phénylènediamine, une bisphénylène-
diamine, le di- β -aminoéthyléther, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine, le
15 di(β -aminoéthoxy)- ou di(β -aminopropoxy)éthane. D'autres polyamines appropriées sont des polymères et des copolymères ayant des groupes amino éventuellement ajoutés dans les chaînes latérales et des oligoamides ayant des groupes amino
terminaux. Des exemples de tels amides insaturés sont: le méthylène-bisacrylamide, le 1,6-hexaméthylènebisacrylamide, le diéthylènetriamine-trisméthacrylamide, le bis(méthacrylamidopropoxy)éthane; le méthacrylate de β -méthacrylamidoéthyle, le
20 N-[(β -hydroxyéthoxy)éthyl]acrylamide.

Des polyesters et des polyamides insaturés appropriés dérivent par exemple d'acide maléique et de diols ou de diamines. L'acide maléique peut être partiellement remplacé par d'autres acides dicarboxyliques. On peut les utiliser avec
25 des comonomères à insaturation éthylénique, par exemple le styrène. Les polyesters et polyamides peuvent aussi dériver d'acides dicarboxyliques et de diols ou diamines à insaturation éthylénique, en particulier de tels diols ou diamines à longue chaîne contenant par exemple 6 à 20 atomes de carbone. Des exemples de polyuréthanes sont ceux qui sont synthétisés à partir de diisocyanates saturés ou insaturés et de diols respectivement insaturés ou saturés.

30 Le polybutadiène et le polyisoprène et leurs copolymères sont connus. Des comonomères appropriés sont par exemple des oléfines comme l'éthylène, le propène, le butène, l'hexène, des (méth)acrylates, l'acrylonitrile, le styrène ou le chlorure de vinyle. Les polymères contenant des groupes (méth)acrylate dans les chaînes latérales sont aussi connus. Il peut s'agir par exemple de produits de réaction
35 de résines époxy à base de novolaques avec de l'acide (méth)acrylique, d'homopolymères et de copolymères de l'alcool vinylique ou de ses dérivés

hydroxyalkylés estérifiés avec de l'acide (méth)acrylique, ou d'homopolymères et de copolymères de (méth)acrylates estérifiés avec des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle.

Les composés photopolymérisables peuvent être utilisés seuls ou en des mélanges quelconques. On utilise de préférence des mélanges de (méth)acrylates de polyols.

On peut aussi ajouter des liants aux compositions selon l'invention, ce qui est particulièrement judicieux lorsque les composés photopolymérisables sont des substances liquides ou visqueuses. La quantité de liant peut s'élever par exemple à 5-95, de préférence à 10-90 et en particulier à 40-90 % en masse, par rapport à la substance solide totale. Le choix du liant s'effectue en fonction du domaine d'application et des propriétés exigées à cet effet, comme l'aptitude au développement dans des systèmes de solvants aqueux et organiques, l'adhérence à des substrats et la sensibilité à l'oxygène.

Des liants appropriés sont par exemple des polymères ayant une masse molaire d'environ 5000 à 2 000 000, de préférence de 10 000 à 1 000 000. Des exemples sont des acrylates et des méthacrylates homopolymères et copolymères, par exemple des copolymères méthacrylate de méthyle/acrylate d'éthyle/acide méthacrylique, un poly(méthacrylate d'alkyle), un poly(acrylate d'alkyle); des esters et éthers de cellulose comme l'acétate de cellulose, l'acétate-butyrate de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose; le polyvinylbutyral, le polyvinylformal, du caoutchouc cyclisé, des polyéthers comme le poly(oxyde d'éthylène), le poly(oxyde de propylène), le polytétrahydrofurane; le polystyrène, le polycarbonate, le polyuréthane, des polyoléfines chlorées, le poly(chlorure de vinyle), des copolymères chlorure de vinyle/chlorure de vinylidène, des copolymères de chlorure de vinylidène avec de l'acrylonitrile, du méthacrylate de méthyle et de l'acétate de vinyle, le poly(acétate de vinyle), des copolymères éthylène/acétate de vinyle, des polymères comme le polycaprolactame et de poly(hexaméthylène-adipamide), des polyesters comme le poly(téréphtalate d'éthylèneglycol) et le poly(succinate d'hexaméthylèneglycol).

On peut aussi utiliser les composés insaturés en mélange avec des constituants filmogènes non photopolymérisables. Ceux-ci peuvent être par exemple des polymères séchant par voie physique ou leurs solutions dans des solvants organiques, comme, par exemple, de la nitrocellulose ou de l'acétobutyrate de cellulose. Mais il peut aussi s'agir de résines durcissables par voie chimique ou thermique comme, par exemple, des polyisocyanates, des polyépoxydes ou des résines mélamine. L'addition de résines thermodurcissables est intéressante pour

l'utilisation dans des systèmes dits hybrides qui sont photopolymérisés dans une première étape et réticulés dans une seconde étape par un traitement thermique ultérieur.

Les mélanges photopolymérisables peuvent contenir différents additifs en plus du photoamorceur. Des exemples en sont des inhibiteurs thermiques qui doivent empêcher une polymérisation prématurée, comme, par exemple, l'hydroquinone, des dérivés d'hydroquinone, le p-méthoxyphénol, le β -naphtol ou des phénols stériquement encombrés comme, par exemple, le 2,6-di(tert-butyl)-p-crésol. Pour augmenter la stabilité au stockage à l'obscurité, on peut utiliser par exemple des composés du cuivre comme le naphtéate, le stéarate ou l'octanoate de cuivre, des composés du phosphore comme, par exemple, la triphénylphosphine, la tributylphosphine, le phosphite de triéthyle, le phosphite de triphényle ou le phosphite de tribenzyle, des composés d'ammonium quaternaire comme, par exemple, le chlorure de tétraméthylammonium ou le chlorure de triméthylbenzylammonium, ou des dérivés d'hydroxylamine comme, par exemple, la N-diéthylhydroxylamine. Pour exclure l'oxygène de l'air pendant la polymérisation, on peut ajouter une paraffine ou des substances cireuses analogues qui, au début de la polymérisation, migrent à la surface du fait de leur insolubilité dans le polymère et forment une couche superficielle transparente empêchant l'entrée de l'air. On peut aussi appliquer une couche imperméable à l'oxygène. Comme stabilisants à la lumière, on peut ajouter des absorbants d'UV comme, par exemple, ceux du type des hydroxyphénylbenzotriazoles, des hydroxyphénylbenzophénones, des oxamides ou des hydroxyphényl-s-triazines. On peut utiliser ces composés individuellement ou des mélanges de ces composés, avec ou sans amine stériquement encombrée (HALS).

Des exemples de tels absorbants d'UV et stabilisants à la lumière sont:

- des 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple le 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, le 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, le 2-(3',5'-bis(α,α -diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, un mélange de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-

- hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole, de 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, de 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole et de 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonyléthyl)phényl)benzotriazole, le 2,2'-méthylènebis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-(benzotriazole-2-yl)phénol]; le produit de trans-estérification du 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]benzotriazole avec le polyéthylèneglycol 300; [R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂- avec R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-(2H-benzotriazole-2-yl)phényle.
2. des 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.
- 15 3. des esters d'acides benzoïques éventuellement substitués, par exemple le salicylate de 4-tert-butylphényle, le salicylate de phényle, le salicylate d'octylphényle, le dibenzoylrésorcinol, le bis-(4-tert-butylbenzoyl)résorcinol, le benzoylrésorcinol, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-tert-butylphényle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, le 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-tert-butylphényle.
- 20 4. des acrylates, par exemple l' α -cyano- β,β -diphénylacrylate d'éthyle ou d'isooctyle, l' α -carbométhoxycinnamate de méthyle, l' α -cyano- β -méthyl-p-méthoxycinnamate de méthyle ou de butyle, l' α -carbométhoxy-p-méthoxycinnamate de méthyle, la N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.
- 25 5. des amines stériquement encombrées, par exemple le sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le sébacate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), le produit de condensation de la 1-hydroxyéthyl-2,2,6,6-tétraméthyl-4-hydroxypipéridine et de l'acide succinique, le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le nitrilotriacétate de tris(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), le 1,2,3,4-butanetétracarboxylate de tétrakis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), la 1,1'-(1,2-éthanediyl)-bis(3,3,5,5-tétraméthylpipérazinone), la 4-benzoyl-2,2,6,6-tétraméthyl-
- 30 pipéridine, la 4-stéaryloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, le 2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyle), la 3-n-
- 35

octyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, le sébacate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le succinate de bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyle), le produit de condensation de la N,N'-bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)hexaméthylènediamine et de la 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tétraméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, le produit de condensation de la 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentaméthylpipéridyl)-1,3,5-triazine et du 1,2-bis(3-aminopropylamino)éthane, la 8-acétyl-3-dodécyl-7,7,9,9-tétraméthyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]décane-2,4-dione, la 3-dodécyl-1-(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione, la 3-dodécyl-1-(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyl)pyrrolidine-2,5-dione.

6. des diamides de l'acide oxalique, par exemple le 4,4'-dioctyloxyoxanilide, le 2,2'-diéthoxyoxanilide, le 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, le 2,2'-didodécyl-5,5'-di-tert-butylloxanilide, le 2-éthoxy-2'-éthylloxanilide, le N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)oxalamide, le 2-éthoxy-5-tert-butyl-2'-éthylloxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-tert-butylloxanilide et des mélanges d'oxanilides disubstitués par méthoxy en o et p, et par éthoxy en o et p.

7. des 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple la 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-(2-hydroxy-4-dodécyl-4-oxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, la 2-[4-dodécyl/tridécyl-oxy-(2-hydroxypropyl)oxy-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.

8. Des phosphites et des phosphonites tels que, par exemple, le phosphite de triphényle, les phosphites de diphényle et d'alkyle, les phosphites de phényle et de dialkyle, le phosphite de tris(nonylphényle), le phosphite de trilauryle, le phosphite de trioctadécyle, le diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, le phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle), le diphosphite de diisodécyl-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,6-di-tert-butyl-4-méthylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de diisodécyl-oxy-pentaérythritol, le diphosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényl)-pentaérythritol, le diphosphite de

bis(2,4,6-tri-tert-butylphényl)pentaérythritol, le triphosphite de tristéarylsorbitol, le diphosphonite de tétrakis(2,4-di-tert-butylphényl)-4,4'-biphénylylène, la 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, la 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-tert-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle, le phosphite de bis(2,4-di-tert-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle.

Un objet de l'invention est donc aussi constitué par des compositions photopolymérisables contenant comme photoamorceur au moins un composé de formule I ou un mélange de photoamorceurs tel que décrit ci-dessus, ainsi qu'un absorbant d'UV de la classe des hydroxyphényl-s-triazines et/ou des hydroxyphénylbenzotriazoles et/ou des amines stériquement encombrées à base de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridines.

On préfère une composition contenant un mélange de photoamorceurs constitué de composés de formule Ia, en particulier d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine, et de composés de formule II, en particulier de 1-benzoylcyclohexanol et de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane, ainsi que d'un mélange de 85 % de 4,6-di(2,4-diméthylphényl)-2-[2-hydroxy-4-(mélange de dodécyloxy et tridécyloxy)(2-hydroxy)propyl-2-oxyphényl]-1,3,5-triazine et de 15 % de 1-méthoxy-2-propanol comme absorbant d'UV.

Pour accélérer la photopolymérisation, on peut ajouter des amines comme, par exemple, la triéthanolamine, la N-méthyl-diéthanolamine, le p-diméthylaminobenzoate d'éthyle ou la cétone de Michler. On peut renforcer l'action des amines en ajoutant des cétones aromatiques de type benzophénone. Lorsque l'on utilise des mélanges selon l'invention contenant des composés de formule III, on obtiendra une amélioration de la réactivité en ajoutant des amines. Des amines utilisables comme agents capteurs d'oxygène sont par exemple des N,N-dialkylanilines substituées comme celles décrites dans le document de brevet EP-A-339 841. D'autres accélérateurs, co-amorceurs et autoxydants sont des thiols, des thioéthers, des disulfures et des phosphines comme ceux décrits par exemple dans les documents de brevets EP-A-438 123 et GB-A-2 180 358.

On peut en outre obtenir une accélération de la photopolymérisation en ajoutant des photosensibilisateurs qui déplacent ou élargissent la sensibilité spectrale. Ce sont en particulier des composés carbonylés aromatiques comme, par exemple, des dérivés de benzophénone, d'antraquinone et de 3-acylcoumarine, ainsi que des 3-(aroylméthylène)thiazolines, mais aussi des colorants de type éosine, rhodamine et érythrosine.

Le processus de durcissement peut être facilité en particulier par des compositions pigmentées (par exemple avec du dioxyde de titane), ainsi que par addition d'un constituant formateur de radicaux dans des conditions thermiques comme, par exemple, un composé azoïque comme le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-
5 diméthylvaléronitrile), d'un triazène, d'un diazosulfure, d'un pentazadiène ou d'un composé peroxy comme un hydroperoxyde ou un peroxycarbonate, par exemple l'hydroperoxyde de t-butyle, de la façon décrite par exemple dans le document de brevet EP-A-245 639.

Les compositions selon l'invention peuvent aussi contenir un colorant
10 pouvant être réduit par irradiation comme, par exemple, des colorants de type xanthène, benzoxanthène, benzothioxanthène, thiazine, pyronine, porphyrine ou acridine, et/ou un composé de trihalogénométhyle pouvant se dissocier par irradiation. Des compositions de ce type sont décrites par exemple dans le document de brevet EP-A-445 624.

15 D'autres additifs classiques sont - selon l'application désirée - des azurants optiques, des charges, des pigments, des colorants, des agents mouillants ou des agents d'écoulement.

Pour le durcissement de revêtements épais et pigmentés, on peut ajouter des microbilles de verre ou de fibres de verre pulvérisées, de la façon décrite par
20 exemple dans le document de brevet US-A-5 013 768.

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

De telles dispersions aqueuses durcissables par irradiation sont
25 disponibles dans le commerce en de nombreuses variantes. On entend par là une dispersion constituée d'eau et d'au moins un prépolymère qui y est dispersé. La teneur en eau de ces systèmes est comprise par exemple entre 5 et 80, en particulier entre 30 et 60 % en masse. Le prépolymère ou le mélange de prépolymères durcissable par irradiation se trouve par exemple à une concentration comprise entre 95 et 20, en
30 particulier entre 70 et 40 % en masse. Dans ces compositions, la somme des pourcentages indiqués pour l'eau et les prépolymères est toujours de 100, les agents auxiliaires et les additifs venant s'y ajouter en différentes quantités, selon l'application désirée.

Les prépolymères filmogènes durcissables par irradiation dispersés dans
35 l'eau, souvent aussi dissous dans l'eau, sont, en ce qui concerne les dispersions aqueuses de prépolymères, des prépolymères à insaturation éthylénique mono- ou

polyfonctionnels connus en soi, pouvant être amorcés par des radicaux libres, ayant par exemple une teneur en doubles liaisons polymérisables de 0,01 à 1,0 mol pour 100 g de prépolymère, et une masse molaire moyenne de, par exemple, au moins 400, en particulier de 500 à 10 000. Cependant, selon l'application désirée, on peut
5 aussi prendre en considération des prépolymères ayant des masses molaires plus élevées.

On utilise par exemple des polyesters contenant des doubles liaisons C-C polymérisables, ayant un indice d'acide inférieur ou égal à 10, des polyéthers contenant des doubles liaisons polymérisables, des produits de réaction hydroxylés
10 d'un polyépoxyde contenant au moins deux groupes époxy par molécule avec au moins un acide carboxylique à insaturation α,β -éthylénique, des polyuréthane-(méth)acrylates et des copolymères acryliques contenant des restes acryliques à insaturation α,β -éthylénique, tels que décrits dans le document de brevet EP-A-12 339. On peut aussi utiliser des mélanges de ces prépolymères. On peut en outre
15 prendre en considération les prépolymères polymérisables décrits dans le document de brevet EP-A-33 896, qui sont des composés d'addition de thioéthers de prépolymères polymérisables ayant une masse molaire moyenne d'au moins 600, une teneur en groupes carboxyle de 0,2 à 15, % et une teneur de 0,01 à 0,8 mol de doubles liaisons C-C polymérisables pour 100 g de prépolymère. D'autres dispersions
20 aqueuses appropriées à base de polymères de (méth)acrylates d'alkyle spéciaux sont décrites dans le document de brevet EP-A-41 125, et on trouvera des prépolymères appropriés uréthane-acrylate durcissables par irradiation et pouvant se disperser dans l'eau dans le document de brevet DE-A-29 36 039.

Comme autres additifs, ces dispersions aqueuses de prépolymères durcissables par irradiation peuvent contenir des agents dispersants, des
25 émulsionnants, des antioxydants, des stabilisants à la lumière, des colorants, des pigments, des charges, par exemple du talc, du gypse, de l'acide silicique, du rutile, du noir de carbone, de l'oxyde de zinc, des oxydes de fer, des accélérateurs de réaction, des agents d'écoulement, des lubrifiants, des agents mouillants, des
30 épaisissants, des agents de matage, des antimousses et d'autres substances auxiliaires classiques dans la technologie des vernis. Comme agents dispersants, on prend en considération des composés organiques macromoléculaires solubles dans l'eau et contenant des groupes polaires comme, par exemple, un poly(alcool vinylique), la polyvinylpyrrolidone ou des éthers de cellulose. Comme émulsionnants, on peut
35 utiliser des émulsionnants non ioniques, et éventuellement aussi ioniques.

Les compositions photopolymérisables contiennent de façon appropriée

le photoamorceur ou le mélange de photoamorceurs (b) en une quantité de 0,05 à 15 % en masse, de préférence de 0,1 à 5 % en masse, par rapport à la composition.

Dans le cas de l'utilisation des photoamorceurs selon l'invention dans des systèmes hybrides, on utilise en plus des durcisseurs radicalaires selon l'invention des photoamorceurs cationiques comme, par exemple, le peroxyde de benzoyle, des sels aromatiques de sulfonium ou d'iodonium ou des sels complexes de cyclopentadiénylarène-fer(II).

Dans certains cas, il peut être avantageux d'utiliser d'autres amorceurs en plus des composés ou mélanges de photoamorceurs selon l'invention. On peut par exemple utiliser comme additifs des phosphines ou des sels de phosphonium, ou par

exemple des composés de la formule suivante:
$$\begin{array}{c} \text{Q} \quad \text{Q} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}'_1 - \text{P} - \text{P} - \text{R}'_4 \\ | \quad | \\ \text{R}'_2 \quad \text{R}'_3 \end{array}$$
 (décrits dans le

document de brevet US-A-5 436 280 ou dans le document de brevet JP-A-Hei 6 263809), où Q est S ou O et R₁', R₂', R₃' et R₄' représentent par exemple des restes alkyle, alcényle ou aryle, et des phosphites.

Les compositions photopolymérisables peuvent être utilisées à différentes fins, par exemple comme encres d'imprimerie, comme vernis clairs, comme vernis blancs, par exemple pour du bois ou des métaux, comme peintures, entre autres pour du papier, du bois, des métaux ou des matières plastiques, comme peinture durcissant à la lumière du jour pour des bâtiments et le marquage des routes, pour des procédés de reproduction photographique, pour des matériaux d'enregistrement holographiques, pour des procédés d'enregistrement d'images ou pour la fabrication de plaques à imprimer développables avec des solvants organiques ou en milieu aqueux basique, pour la préparation de masques de sérigraphie, comme produits d'obturation dentaires, comme colles, comme colles sensibles à la pression, comme résines pour stratifiés, comme résists de gravure et résists permanents et comme masques de soudure pour des circuits électroniques, pour la fabrication d'objets en trois dimensions par durcissement en masse (durcissement aux UV dans des moules transparents) ou par le procédé de stéréolithographie tel que décrit dans le document de brevet US-A-4 575 330, pour la préparation de matériaux composites (par exemple de polyesters styréniques pouvant éventuellement contenir des fibres de verre et d'autres additifs) et d'autres compositions en couches épaisses, pour le revêtement ou l'enrobage de composants électroniques ou comme revêtements de fibres optiques.

On peut en outre utiliser les composés et mélanges de photoamorceurs

selon l'invention comme amorceurs pour des polymérisations en émulsion, comme amorceurs de polymérisation pour fixer des états d'ordre de cristaux liquides monomères et oligomères, comme amorceurs pour fixer des colorants sur des matériaux organiques.

5 Dans les vernis, on utilise souvent des mélanges d'un prépolymère avec un monomère polyinsaturé, qui contiennent en outre un monomère monoinsaturé. Le prépolymère est dans ce cas essentiel en premier lieu pour les propriétés du film de vernis, et l'homme de l'art peut, en le faisant varier, influencer les propriétés du film durci. Le monomère polyinsaturé a une fonction d'agent réticulant qui rend le film de
10 vernis insoluble. Le monomère monoinsaturé agit en tant que diluant réactif, à l'aide duquel on abaisse la viscosité sans avoir à utiliser de solvant.

On utilise généralement des résines polyester insaturées dans des systèmes à deux constituants, avec un monomère monoinsaturé, de préférence avec le styrène. Pour des photorésists, on utilise souvent des systèmes à un constituant
15 spécifiques, comme, par exemple, des polymaléimides, des polychalcones ou des polyimides, tels qu'ils sont décrits dans le document de brevet DE 2 308 830.

On peut aussi utiliser les composés ou les mélanges selon l'invention par exemple dans des vernis qui se trouvent dans des solvants organiques et/ou dans de l'eau ou qui sont sans solvant.

20 On peut en outre utiliser les composés selon l'invention et leurs mélanges comme photoamorceurs radicalaires ou comme systèmes photoamorceurs pour des vernis en poudre durcissables par irradiation. Les vernis en poudre peuvent être à base de résines solides et de monomères contenant des doubles liaisons réactives comme, par exemple, des maléates, des éthers vinyliques, des acrylates, des
25 acrylamides et leurs mélanges. Une résine en poudre durcissable sous UV par voie radicalaire peut être formulée par mélange de résines polyester insaturées avec des acrylamides solides (par exemple du méthylacrylamidoglycolate de méthyle) et un photoamorceur radicalaire selon l'invention, de la façon décrite par exemple dans la conférence "*Radiation Curing of Powder Coating*", Conference Proceedings,
30 Radtech Europe 1993 par M. Wittig et Th. Gohmann. On peut aussi formuler des vernis en poudre durcissables aux UV par voie radicalaire en mélangeant des résines polyester insaturées avec des acrylates, des méthacrylates ou des éthers vinyliques solides et un photoamorceur (ou mélange de photoamorceurs) selon l'invention. Les vernis en poudre peuvent aussi contenir un liant tel que décrit dans les documents de
35 brevets DE-A-42 28 514 et EP-A-636 669. Les vernis en poudre durcissables aux UV peuvent aussi contenir des pigments blancs ou colorés. On peut ainsi

avantageusement utiliser par exemple du dioxyde de titane de type rutile jusqu'à une concentration de 50 % en masse pour obtenir un vernis en poudre ayant un bon pouvoir couvrant. Le procédé comprend normalement les étapes selon lesquelles on effectue une pulvérisation électrostatique ou tribostatique de la poudre sur le substrat, par exemple un métal ou du bois, on fait fondre la poudre en chauffant, et, une fois qu'il s'est formé un film lisse, on soumet le revêtement à un durcissement par irradiation avec de la lumière ultraviolette et/ou visible, par exemple à l'aide de lampes à mercure moyenne pression, de lampes à halogénure métallique ou de lampes au xénon. Un avantage particulier des vernis en poudre durcissables par irradiation par comparaison aux vernis therm durcissables correspondants est le fait que l'on peut retarder selon les besoins le temps d'écoulement après la fusion des particules de poudre pour garantir la formation d'un revêtement lisse très brillant. Contrairement aux systèmes therm durcissables, on peut formuler les vernis en poudre durcissables par irradiation, sans effet indésirable de raccourcissement de la durée de vie, de façon qu'ils fondent à basse température. De ce fait, ils sont aussi appropriés comme revêtements pour des substrats sensibles à la chaleur comme le bois ou des matières plastiques. Les formulations de vernis en poudre peuvent aussi contenir des absorbants d'UV en plus des photoamorceurs selon l'invention. Des exemples correspondants sont décrits plus haut sous les points 1 à 8.

Les compositions photodurcissables selon l'invention conviennent par exemple comme compositions de revêtement pour des substrats de toutes sortes, par exemple du bois, des textiles, du papier, des céramiques, du verre, des matières synthétiques comme des polyesters, du poly(téréphtalate d'éthylène), des polyoléfines ou de l'acétate de cellulose, en particulier sous forme de films, et des métaux comme Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg ou Co, et GaAs, Si ou SiO₂, sur lesquels doit être appliquée une couche protectrice ou une image par exposition conforme à une image.

On peut effectuer le revêtement des substrats en appliquant une composition liquide, une solution ou une suspension sur le substrat. Le choix du solvant et la concentration dépendent essentiellement du type de composition et du procédé de revêtement. Le solvant doit être inerte, c'est-à-dire qu'il ne doit pas entrer en réaction chimique avec les constituants et qu'il doit pouvoir être éliminé lors du séchage après le revêtement. Des solvants appropriés sont par exemple des cétones, des éthers et des esters comme la méthyléthylcétone, l'isobutylméthylcétone, la cyclopentanone, la cyclohexanone, la N-méthylpyrrolidone, le dioxane, le tétrahydrofurane, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, le 1-méthoxy-2-propanol, le 1,2-diméthoxyéthane, l'acétate d'éthyle, l'acétate de n-butyle et le 3-

éthoxypropionate d'éthyle.

On applique la solution uniformément sur le substrat par des procédés de revêtement connus, par exemple par centrifugation, immersion, application à la racle, par enduction à rideau liquide, application au pinceau, pulvérisation, spécialement
5 par pulvérisation électrostatique ou revêtement par rouleau inverse. On peut aussi appliquer la couche photosensible sur un substrat flexible temporaire, puis recouvrir le substrat final, par exemple une carte de circuit imprimé plaquée de cuivre, en transférant la couche par stratification.

La quantité appliquée (épaisseur de couche) et le type du substrat
10 (support de la couche) dépendent du domaine d'application désiré. L'épaisseur de la couche varie en général d'environ 0,1 μm à plus de 10 μm .

Les compositions photosensibles selon l'invention sont utilisables comme résists négatifs, qui présentent une sensibilité à la lumière très élevée et peuvent être développés sans gonfler dans un milieu aqueux basique. Ils conviennent comme
15 photorésists pour l'électronique, (résists de galvanotypie, résists d'attaque chimique, résists de brasage), la préparation de planches d'impression comme des planches d'impression offset ou des matrices de sérigraphie, l'utilisation dans la gravure de pièces usinées ou l'utilisation comme microrésists dans la production de circuits intégrés. Les supports de couche possibles et les conditions de traitement des
20 substrats revêtus diffèrent en conséquence.

Pour l'enregistrement d'informations photographiques, on utilise par exemple des feuilles en polyester, en acétate de cellulose ou des papiers recouverts d'une matière synthétique; pour les matrices d'impression offset, on utilise de l'aluminium ayant subi un traitement spécial, pour la fabrication de circuits imprimés,
25 des stratifiés à placage de cuivre et, pour la fabrication de circuits intégrés, des pastilles de silicium. Les épaisseurs de couche sont en général comprises entre environ 0,5 et 10 μm pour des matériaux photographiques et des matrices d'impression offset et entre 0,4 μm et environ 2 μm pour des circuits imprimés.

Après le revêtement, on élimine le solvant en général par séchage et on
30 obtient une couche de photorésist sur le support.

La notion d'exposition conforme à une image ou formant une image recouvre aussi bien l'exposition à travers un photomasque contenant un modèle prédéterminé, par exemple une diapositive, que l'exposition à l'aide d'un rayonnement laser qui se déplace, par exemple de façon dirigée par un ordinateur, sur
35 la surface du substrat exposé et qui produit ainsi une image et l'irradiation avec des rayons électroniques dirigés par ordinateur.

Après l'exposition conforme à une image du matériau, et avant le développement, il peut être avantageux d'effectuer un traitement thermique de courte durée. On ne durcit alors par voie thermique que les zones exposées. Les températures utilisées sont en général de 50-150°C, de préférence de 80-130°C; la
5 durée du traitement thermique est en général comprise entre 0,25 et 10 minutes.

On peut en outre utiliser la composition photodurcissable dans un procédé de fabrication de matrices d'impression ou de photorésists, de la manière décrite par exemple dans le document de brevet DE-A-40 13 358. La composition y est exposée sans masque avant, **en même temps** ou après l'irradiation conforme à une
10 image, à de la lumière visible ayant **une** longueur d'onde d'au moins 400 nm.

Après l'exposition et éventuellement le traitement thermique, on enlève de manière connue en soi, à l'aide d'un révélateur, les zones non exposées du vernis photodurcissable.

Les compositions selon l'invention sont - comme on l'a déjà évoqué -
15 développables en milieu aqueux **basique**. Des solutions aqueuses basiques de révélateur appropriées sont en **particulier** des solutions aqueuses d'hydroxydes de tétralkylammonium ou de silicates, **phosphates**, hydroxydes et carbonates de métaux alcalins. Ces solutions peuvent **éventuellement** contenir en outre de petites quantités d'agents mouillants et/ou de solvants **organiques**. Des solvants organiques typiques
20 pouvant être ajoutés en petite quantité **aux** solutions de révélateur sont par exemple la cyclohexanone, le 2-éthoxyéthanol, le toluène, l'acétone et des mélanges de ces solvants.

Le photodurcissement **est très important** pour des encres d'imprimerie, car le temps de séchage du liant **est un facteur** essentiel pour la vitesse de production
25 de produits graphiques et doit être **de l'ordre de grandeur** de fractions de seconde. Des encres durcissables aux UV sont **importantes** en particulier pour la sérigraphie.

Les mélanges selon l'invention sont aussi - comme on l'a déjà indiqué plus haut - bien appropriés à la **fabrication** de plaques à imprimer. Dans ce cas, on utilise par exemple des mélanges **de polyamides** linéaires solubles, de caoutchouc
30 styrène/butadiène ou styrène/isoprène, **de polyacrylates** ou de polyméthacrylates ayant des groupes carboxyle, des **poly(alcools vinyliques)** ou des acrylates d'uréthane avec des monomères photopolymérisables, par exemple des acrylamides, des méthacrylamides, des acrylates ou des méthacrylates, et un photoamorceur. On expose les films et les plaques **de ces** systèmes (à l'état humide ou à sec) par
35 l'intermédiaire du négatif (ou du **positif**) du dessin modèle, puis on élue les parties non durcies avec un solvant.

Un autre domaine d'application du photodurcissement est le revêtement de métaux, par exemple pour la peinture de tôles et de tubes, de boîtes ou de bouchons mécaniques, ainsi que le photodurcissement de revêtements en matériaux synthétiques, par exemple de revêtements de sols et de murs à base de PVC.

5 Des exemples de photodurcissement de revêtements de papier sont le vernissage incolore d'étiquettes, de pochettes de disques ou de jaquettes de livres.

Une utilisation intéressante des composés selon l'invention est aussi l'utilisation pour le durcissement de pièces façonnées à partir de matériaux pour composites. Le matériau pour composite est constitué d'un matériau de matrice
10 autoporteur, par exemple un tissu de fibres de verre, ou encore, par exemple, des fibres végétales [voir K.-P. Mieck, T. Reussmann dans *Kunststoffe* 85 (1995), 366-370], imprégné d'une formulation photodurcissable. Les pièces façonnées préparées à partir des matériaux pour composites à l'aide des composés selon l'invention atteignent une stabilité mécanique et une résistance élevée. Les composés selon
15 l'invention sont aussi utilisables comme photodurcisseurs dans des compositions de moulage, d'imprégnation et de revêtement telles que décrites par exemple dans le document de brevet EP-A-7086. De telles compositions sont par exemple des résines en couche mince qui doivent répondre à des exigences élevées en matière d'activité de durcissement et de résistance au jaunissement, des produits de moulage renforcés
20 par des fibres comme, par exemple, des plaques lumineuses planes ou ondulées dans le sens de la longueur ou dans le sens transversal. Des procédés de préparation de tels produits de moulage comme, par exemple, des procédés de moulage à la main ou des procédés de projection de fibres, de centrifugation ou d'enroulement de filament, sont décrits par exemple par P.H. Selden dans *Glasfaserverstärkte Kunststoffe*", page 610,
25 Editions Springer Berlin-Heidelberg-New York 1967. Des objets utilitaires pouvant être par exemple fabriqués par ce procédé sont des bateaux, des panneaux de particules ou des lamellés collés revêtus des deux côtés de matière plastique renforcée avec des fibres de verre, des tubes, des récipients, etc. Des exemples de compositions de moulage, d'imprégnation et de revêtement sont des couches minces
30 de résines polyester insaturées pour des plastiques renforcés aux fibres de verre, par exemple des panneaux ondulés et des stratifiés de papier. Les stratifiés de papier peuvent être à base de résines urée ou mélamine. On produit la couche mince sur un support (par exemple une feuille) avant de préparer le stratifié. On peut aussi utiliser les compositions photodurcissables selon l'invention pour des résines de coulée ou
35 pour enrober des objets, par exemple des composants électroniques, etc. On utilise pour le durcissement des lampes à mercure moyenne pression classiques dans

durcissement aux UV. Mais des lampes de moindre intensité, par exemple du type TL 40W/03 ou TL 40W/05 sont aussi particulièrement intéressantes. L'intensité de ces lampes correspond à peu près à la lumière solaire. On peut aussi utiliser directement la lumière solaire pour le durcissement. Un autre avantage est le fait que
5 l'on peut retirer de la source de lumière le matériau pour composite à un état durci plastique et le façonner. Le durcissement total s'effectue ensuite.

L'utilisation de compositions photodurcissables pour des procédés de reproduction et pour la fabrication optique de supports d'informations est aussi importante. Dans ce cas, on expose - de la façon déjà décrite - la couche appliquée
10 (mouillée ou sèche) sur le support à une lumière UV ou visible à travers un photomasque et on élimine les parties non exposées de la couche par traitement avec un solvant (= révélateur). L'application de la couche photodurcissable peut aussi s'effectuer par un procédé d'électrodéposition sur du métal. Les zones exposées sont constituées par du polymère réticulé et sont donc insolubles et restent sur le support.
15 Par une coloration appropriée, il se forme des images visibles. Lorsque le support est une couche métallisée, on peut après l'exposition et le développement éliminer le métal par attaque chimique aux endroits non exposés ou le renforcer par galvanisation. On peut ainsi fabriquer des circuits imprimés électroniques et des photorésists.

20 La sensibilité à la lumière des compositions selon l'invention va en général du domaine des UV (environ 200 nm) à environ 600 nm et englobe donc un très large domaine. Un rayonnement approprié contient par exemple la lumière solaire ou la lumière de sources de lumière artificielle. Comme sources de lumière, on peut donc utiliser un grand nombre de sources des types les plus différents. Des
25 sources ponctuelles conviennent, tout comme des projecteurs planiformes (tapis de lampes). Des exemples sont: des lampes à arc à charbon, des lampes à arc à xénon, des lampes à mercure moyenne pression, haute pression et basse pression, éventuellement dopées avec des halogénures métalliques (lampes à halogène-métal), des lampes à vapeur métallique excitées aux micro-ondes, des lampes à excimères,
30 des tubes fluorescents superactiniques, des lampes à fluorescence, des lampes à incandescence à argon, des lampes à éclair électronique, des projecteurs d'ambiance photographiques, des faisceaux électroniques et des rayons X produits par des synchrotrons ou des plasmas de laser. La distance entre la lampe et le substrat à exposer selon l'invention peut varier suivant l'application et le type ou la puissance de
35 la lampe, par exemple entre 2 et 150 cm. Des sources de lumière particulièrement appropriées sont des sources de lumière laser, par exemple des lasers à excimères

comme des lasers à KrF pour une exposition à 248 nm. On peut aussi utiliser des lasers dans le domaine visible. La haute sensibilité des produits selon l'invention est ici très avantageuse. On peut fabriquer par cette méthode des circuits imprimés dans l'industrie électronique, des plaques d'impression offset lithographique ou des plaques d'impression en relief, ainsi que des matériaux d'enregistrement d'images photographiques.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de la composition décrite ci-dessus pour la préparation de vernis, d'encre d'impression, de planches d'impression, de compositions dentaires, de matériaux de résist et de matériaux d'enregistrement d'images, en particulier pour des enregistrements holographiques.

Un objet de l'invention est aussi constitué par un substrat revêtu, qui est revêtu sur au moins une surface par une composition telle que décrite ci-dessus, et un procédé de fabrication photographique d'images en relief, dans lequel on expose en formant une image un substrat revêtu, puis on élimine les zones non exposées avec un solvant.

L'exposition formant une image peut alors s'effectuer à travers un masque ou encore à l'aide d'un laser dirigé (sans masque).

Un objet de l'invention est donc aussi constitué par un procédé de photopolymérisation de composés ayant des doubles liaisons éthyléniques, caractérisé en ce que l'on expose une composition telle que décrite ci-dessus à une lumière de la gamme de 200 à 500 nm.

Les composés de formule I et Ia sont des produits solides photosensibles, généralement jaunes, qui sont solubles par exemple dans les esters, les composés aromatiques, les alcools et les hydrocarbures chlorés.

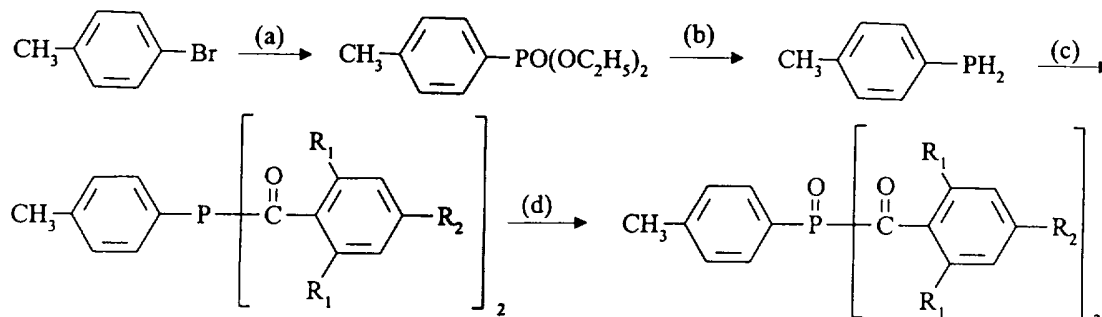
Les mélanges de photoamorceurs selon l'invention présentent une bonne solubilité dans le substrat à durcir. De plus, la solubilité du mélange dans le substrat à durcir est en général supérieure à la solubilité des constituants individuels. Dans le mélange, l'un des constituants a un effet solubilisant pour les autres constituants.

Le durcissement avec le mélange selon l'invention permet d'obtenir un rapport optimal entre le durcissement de la surface du substrat et son durcissement à cœur. Les mélanges de photoamorceurs sont réactifs et permettent d'obtenir lors du durcissement de bas indices de jaunissement.

Les exemples ci-dessous illustrent l'invention de façon plus détaillée. Sauf indication contraire, les données en parties ou en pourcentages se rapportent, comme dans le reste de la description et dans les revendications, à la masse.

Exemple 1

Préparation d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphénylphosphine



5

(a) 4-méthylphénylphosphonate de diéthyle

Dans un appareil de Hickmann, on chauffe à 160°C 51,3 g de 4-bromotoluène avec 3,9 g de chlorure de nickel(II). On ajoute goutte à goutte, en l'espace d'une heure, 74,8 g de phosphite de triéthyle. On chauffe ensuite le mélange réactionnel pendant deux heures à 160°C. On distille ensuite 22 g de bromure d'éthyle. Après la distillation à 90°C/10⁻² mbar, on obtient 38,6 g de 4-méthylphénylphosphonate de diéthyle.

10

(b) 4-méthylphénylphosphine

On introduit 8,23 g d'hydruure de lithium et d'aluminium dans 180 ml de diéthyléther anhydre et on ajoute à -10°C 16,43 g de 4-méthylphénylphosphonate de diéthyle. On agite la suspension pendant 18 heures à la température ambiante, puis on la lave soigneusement avec 8 ml d'eau à 0°C et 5°C et on l'hydrolyse avec 8 g d'une solution de NaOH à 15 % et 24 ml d'eau, grâce à quoi il se forme un volumineux précipité blanc. On le filtre sous argon, on le lave ensuite avec 50 ml d'éther et on distille le solvant sous argon. On obtient 9,0 g de 4-méthylphénylphosphine, que l'on utilise pour la préparation de l'étape suivante sans la purifier davantage.

15

20

(c) Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphénylphosphine

On refroidit à -10°C une solution de 16,2 g de diisopropylamine dans 50 ml de tétrahydrofurane (THF). On ajoute goutte à goutte 100 ml de butyllithium dans de l'hexane (1,6 M). Ensuite, à -40°C, on ajoute d'abord 9,0 g de 4-méthylphénylphosphine, puis une solution de 29,22 g de chlorure de 2,4,6-triméthylbenzoyl dans 150 ml de THF. On agite la solution pendant 1,5 heure, puis on élimine le solvant sous pression réduite. On obtient 28,0 g de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphénylphosphine sous forme d'une poudre jaune.

25

30

(d) Oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphénylphosphine

On dissout 28,0 g de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-4-méthylphényl-

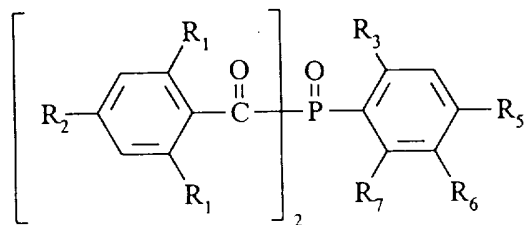
phosphine dans 100 ml de toluène et on chauffe à 50°C. On ajoute goutte à goutte, en l'espace d'une heure, 8,2 g de peroxyde d'hydrogène à 30 %. On laisse ensuite le mélange réactionnel refroidir à la température ambiante et on sépare les phases formées. On lave la phase organique avec 30 ml d'eau, 30 ml d'une solution à 10 % de bicarbonate de sodium et de l'eau jusqu'à la neutralité, on la sèche sur du sulfate de magnésium, on la filtre et on la concentre sous vide. On obtient 24,5 g d'une huile jaune. Après une chromatographie sur colonne et une recristallisation dans de l'éther de pétrole, on obtient 12,1 g du produit du titre sous forme de cristaux jaunes ayant un point de fusion de 151-152°C.

- 10 Analyse élémentaire: calculé: C: 74,98 %; H: 6,76 %
trouvé: C: 74,90 %; H: 6,75 %.

Exemples 2 à 9

- On obtient les composés des exemples 2 à 9 de façon analogue au procédé décrit dans l'exemple 1, en utilisant les produits de départ correspondants.
- 15 Les composés et leurs propriétés physiques se trouvent dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1



ex.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₆	R ₇	point de fusion [°C]	analyse élém. [%] calculé [%] trouvé	
								C	H
1	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	H	152	74,90 74,98	6,75 6,76
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	132	74,81 74,98	6,80 6,76
3	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	163	75,47 75,63	7,30 7,22
4	CH ₃	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	H	160	76,17 76,47	7,92 7,82
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	146	76,58 76,47	8,03 7,82
6	CH ₃	CH ₂ CH(CH ₃) ₂	H	H	H	H	résine	76,22 76,47	8,02 7,82
7	CH ₃	H	H	H	H	H	93	73,61 73,81	6,02 5,94
8	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	132	74,63 74,67 *	6,50 6,52
9	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H	122	75,04 75,32 **	6,97 7,00

* La valeur du déplacement δ dans le spectre RMN de ³¹P est de 7,50 ppm.

** La valeur du déplacement δ dans le spectre RMN de ³¹P est de 14,95 ppm.

Exemple 10

5 Préparation et durcissement d'un vernis clair

On prépare un vernis clair durcissable aux UV par mélange de 99,5 parties de [®]Roskydal 502 (= 66 % de résine polyester insaturée et 34 % de styrène; firme Bayer)

0,5 partie de [®]Byk 300 (= agent d'écoulement, firme Byk-Mallinckrodt).

10

On incorpore dans cette formulation 2 parties d'un mélange de 95 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et de 5 % du photoamorceur de l'exemple 8. On applique le vernis à l'aide d'une racle à fente de 200 μ m sur un panneau de particules, puis on le durcit. On effectue le durcissement en faisant passer l'échantillon sur une

bande transporteuse se déplaçant à une vitesse de 5 m/min, sous deux lampes à mercure moyenne pression de type 120W/cm Fusion H (Fusion Systems, USA) et 80W/cm Hanovia (Canrad-Hanovia, USA). La dureté au pendule selon König (norme DIN 53157) du revêtement résistant à l'essuyage s'élève à 52 secondes.

5 Exemple 11

Préparation et durcissement d'un vernis blanc

On prépare un vernis blanc durcissable aux UV par mélange de 67,5 parties de [®]Ebecryl 830 (polyesteracrylate de la firme UCB, Belgique)

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

10 2,5 parties de triacrylate de triméthylolpropane

25,0 parties de [®]R-TC2 (dioxyde de titane rutile, firme Tioxyde)

On incorpore dans cette formulation de vernis 3 parties d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et de 25 % du photoamorceur de l'exemple 8. On applique le vernis à l'aide d'une racle à fente de 100 µm sur une plaque d'aluminium ayant subi un couchage sur bande, et on l'expose sur une bande transporteuse à une lampe à mercure moyenne pression 80W/cm (Canrad-Hanovia, USA). La vitesse maximale de la bande pour l'obtention d'une couche résistant à l'essuyage et durcie à cœur est une mesure de la réactivité du mélange de photoamorceurs. Une couche durcie à une vitesse de la bande de 3 m/min a une dureté au pendule selon König (norme DIN 53157) de 159 secondes.

20

Exemple 12

Préparation et durcissement d'un vernis blanc

On a essayé de façon analogue, dans la formulation décrite dans l'exemple 11, 3 parties à chaque fois d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane et 25 % des photoamorceurs des exemples 2, 4 et 7. Les couches de vernis blanc correspondantes sont aussi durcies à une vitesse de la bande de 15 m/min.

25

Exemple 13

Préparation et durcissement d'un vernis blanc à haute teneur en pigment

30 On prépare un vernis blanc durcissable aux UV par mélange de

45 parties de [®]Ebecryl 830

3 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol

2 parties de triacrylate de triméthylolpropane

50 parties de [®]R-TC2 (dioxyde de titane rutile)

35

On incorpore dans cette formulation de vernis 4 parties d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane et de 25 %

du photoamorceur de l'exemple 8. On applique le vernis à l'aide d'une racle à fente de 150 μm sur une plaque d'aluminium ayant subi un couchage sur bande, et on le durcit sous deux lampes à mercure moyenne pression 80W/cm (Aetek, USA) sur une bande transporteuse. A une vitesse de la bande de 10 m/min, on obtient une couche résistant à l'essuyage et durcie à coeur dont la dureté au pendule selon König (norme DIN 53157) est de 85 secondes. 4 parties d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane et de 25 % du photoamorceur de l'exemple 3 donnent aussi, à une vitesse de 10 m/min, une surface résistant à l'essuyage et une couche durcie à coeur ayant une dureté au pendule de 79 secondes.

10 **Exemple 14**

Durcissement d'un matériau pour composite sous forme de couche

On prépare une formulation à partir de 99 parties de [®]Vestopal X7231 (polyester insaturé de la firme Hüls, Allemagne) et 1 partie d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de benzile-diméthyl-acétal et de 25 % de photoamorceur de l'exemple 8.

On recouvre une couche constituée de 4 couches d'un mat en verre textile (matériau de fils de verre coupés) et de la formulation ci-dessus avec une feuille de Mylar transparente et on presse fortement. On l'expose ensuite pendant 10 minutes à 5 lampes de type TL40W/03 (Philips) à une distance de 15 cm. On obtient une couche de composite stable qui a une dureté Shore D de 65 (selon la norme DIN 53505; déterminée avec un appareil à essayer la dureté de Otto Wolpert Werke, Ludwigshafen, Allemagne).

Exemple 15

Préparation et durcissement d'un vernis clair contenant des groupes amino

On mélange 2 parties d'un mélange de photoamorceurs constitué de 45 % de benzophénone, de 45 % de 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane et 10 % du photoamorceur de l'exemple 8 avec 98 parties d'un polyétheracrylate contenant des groupes amino ([®]Laromer PO84F, BASF). On applique le vernis à l'aide d'une racle à fente de 100 μm sur un panneau de particules, et on le durcit avec deux lampes à mercure moyenne pression 80W/cm (Aetek, USA) à une vitesse de la bande de 10 m/min. La couche résistant à l'essuyage a une dureté au pendule selon König (norme DIN 53157) de 65 secondes.

Exemple 16

Préparation et durcissement d'un vernis en poudre

On prépare un vernis en poudre durcissable aux UV à partir de 56 parties de [®]ZA 3125 (DSM, Hollande)

- 11 parties de [®]ZA 3126 (DSM, Hollande)
 33 parties de [®]R-TC2 (dioxyde de titane rutile)
 1 partie de [®]Resiflow PV5 (E.H. Worlee, Allemagne)
 0,5 partie de [®]Worlee Add 900 (E.H. Worlee, Allemagne)
 5 3 parties d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 4-(2-hydroxyéthoxy)benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane et de 25 % du photoamorceur de l'exemple 8

On mélange tous les constituants à 80°C dans une extrudeuse. On obtient une couleur blanche homogène. Après refroidissement, on broie la composition solide et on la tamise. On applique la poudre ayant une grosseur de particules < 90 µm sur une plaque d'aluminium à l'aide d'une méthode de pulvérisation électrostatique, en une épaisseur de couche de 60-90 µm. On chauffe la plaque revêtue pendant 3 minutes au four à 125°C. Dans ces conditions, la poudre fond et il se forme un film homogène. On expose le film encore chaud, à une vitesse de la bande de 7,5 m/min, à deux lampes à mercure moyenne pression 80W/cm. Après 30 minutes d'exposition, on mesure une dureté au pendule selon König de 105 secondes.

Exemple 17

On prépare un vernis de couleur pastel en mélangeant

- 75 parties de [®]Ebecryl 830 (oligomère polyesteracrylate)
 20 9,0 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol (HDODA)
 4,5 parties de triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA).

On ajoute à ce mélange 3 % (3 parties) d'un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de benzile-diméthylacétal et de 25 % du photoamorceur de l'exemple 1. On applique une couche de vernis de 100 µm sur un panneau de bois et on l'expose, à une vitesse de la bande de 3 m/min, à deux lampes à mercure moyenne pression 80W/cm (Aetek, USA). On obtient une couche résistant à l'essuyage et durcie à cœur dont la dureté au pendule selon König (DIN 53157) est de 115 secondes.

Exemple 18

- 30 On prépare un vernis jaune à partir de
 83,0 parties de [®]Ebecryl 830 (oligomère polyesteracrylate)
 9,5 parties de diacrylate de 1,6-hexanediol (HDODA)
 4,0 parties de triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA)
 3,0 parties de jaune [®]Irgazin GLTN.

35 On ajoute à ce mélange 3 parties du mélange de photoamorceurs de l'exemple 17. On l'applique de la façon décrite dans l'exemple 17 et on l'expose à une

lampe à mercure moyenne pression 80W/cm (Canrad-Hanovia, USA), à une vitesse de la bande de 3 m/min. La dureté au pendule de la couche résistant à l'essuyage et durcie à cœur est de 142 secondes.

Exemple 19

5 Stabilisation aux UV d'un vernis clair

On prépare un vernis clair en mélangeant
99,5 parties de [®]Roskydal 502 (= 66 % de polyester insaturé avec 34 % de styrène, BAYER), et
0,5 partie de [®]Byk 300 (agent d'écoulement, firme Byk-Mallinckrodt).

10 En chauffant à 50°C un mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane et de 25 % du photoamorceur de l'exemple 1, et en ajoutant la même quantité en masse d'un mélange constitué de 85 % de 4,6-di(2,4-diméthylphényl)-2-[2-hydroxy-4-(mélange de dodécyloxy et de tridécyloxy)(2-hydroxy)propyl-3-oxyphényl]-1,3,5-triazine et de 15 % de 1-méthoxy-2-propanol, on
15 prépare un mélange liquide à 3 constituants. On incorpore 4 parties de ce mélange liquide dans le vernis clair. On applique à l'aide d'une racle à fente de 150 µm des couches sur du bois (fond clair) et on les expose à une vitesse de la bande de 3 m/min à deux lampes à mercure moyenne pression 80 W/cm. On mesure la dureté au pendule (DP) et l'indice de jaunissement (YI) (selon la norme ASTM D 1925)
20 directement après le durcissement, et après une nouvelle exposition de 4 heures à des lampes fluorescentes TL 20W/05 (Philips).

L'échantillon contenant le mélange liquide à 3 constituants se durcit sans problème et donne une action stabilisante à la lumière suffisante (stabilisation aux UV), comme le montrent les valeurs du tableau 2.

25

Tableau 2

additifs	après le durcissement		4 heures de TL 20W/05	
	DP	YI	DP	YI
4 parties de mélange liquide à 3 constituants	88	9,8	134	9,5

Exemple 20

Incorporation d'un mélange liquide dans une formulation pigmentée aqueuse

30

On prépare une formulation aqueuse pigmentée par mélange des constituants suivants:

50 parties de [®]Roskydal 850 W (polyester insaturé, BAYER)

50 parties de [®]Laromer PE 55 W (émulsion d'un polysteryacrylate dans l'eau, BAYER)

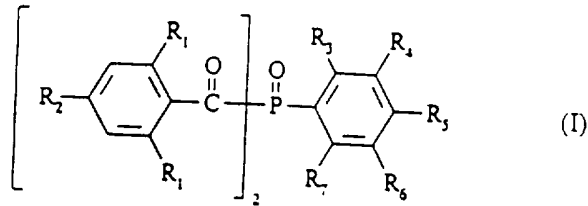
10 parties de dioxyde de titane R-TC2 (type rutil)

20 parties d'eau.

- 5 On liquéfie à 50°C le mélange de photoamorceurs constitué de 75 % de 1-benzoyl-1-hydroxycyclohexane et de 25 % du photoamorceur de l'exemple 1 et on en incorpore 3 parties dans la formulation ci-dessus en agitant à la température ambiante. On applique des couches épaisses de 150 µm sur du bois, on les sèche à 80°C pendant 4 minutes, puis on les expose à 3 m/min à deux lampes à mercure
- 10 moyenne pression 80W/cm. Le revêtement avec le mélange de photoamorceurs liquéfié donne une dureté au pendule de 50 secondes, un indice de jaunissement de 4,3 et un indice de brillance (à des angles de mesure de 20° et 60°) de 75/87.

Revendications

1. Composés de formule I



5 dans laquelle

R_1 représente un reste alkyle en C_1-C_4 ,

R_2 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ,

et

10 R_3 , R_5 et R_7 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un reste alkyle en C_1-C_{20} , cyclopentyle, cyclohexyle, alcényle en C_2-C_{12} , alkyle en C_2-C_{18} interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, alkyle en C_1-C_4 substitué par un phényle, phényle non substitué ou substitué par un ou deux restes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy ;

15 R_4 et R_6 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou d'halogène, un reste cyclopentyle, cyclohexyle, alcényle $C_{12}-C_{14}$, alkyle en C_2-C_{18} interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, alkyle en C_1-C_4 substitué par un phényle, phényle non substitué ou substitué par un ou deux restes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ;

20 à condition qu'au moins l'un des restes R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 soit différent de l'hydrogène ;

et à condition que, lorsque R_1 et R_2 représentent un groupe méthyle ou que R_1 est un groupe méthyle et R_2 représente l'azote, R_5 ne soit pas un méthyle.

25 2. Composés selon la revendication 1, dans lesquels R_3 , R_5 et R_7 représentent un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1-C_8 , phényle, allyle, benzyle, cyclohexyle ou un atome de chlore ; et

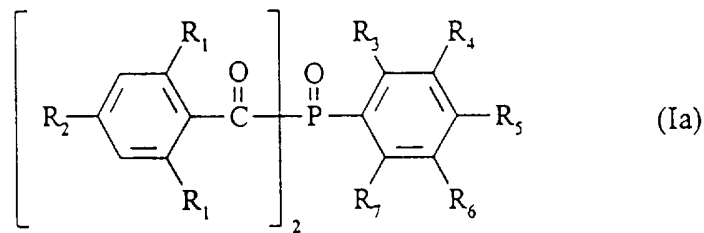
R_4 et R_6 sont un atome d'hydrogène, un reste phényle, allyle, benzyle, cyclohexyle ou un atome de chlore.

30 3. Composés selon la revendication 1, dans lesquels R_4 et R_5 représentent un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1-C_4 ou phényle ; et R_3 est un atome d'azote ou un phényle.

4. Composés selon la revendication 1, dans lesquels R_1 représente un reste méthyle.

5. Composés selon la revendication 1, dans lesquels R_1 et R_2 sont identiques.

6. Mélange de photoamorceurs contenant au moins un composé de formule (Ia).

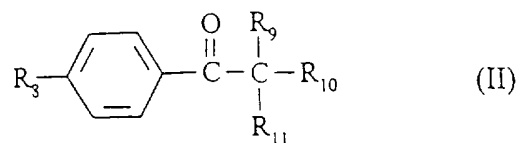


dans laquelle

R_1 représente un reste alkyle en C_1-C_4 ,

5 R_2 représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ou alcoxy en C_1-C_4 ,
et

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 et R_7 représentent, indépendamment les uns des autres, un atome
d'hydrogène ou d'halogène ou un reste alkyle en C_1-C_{20} , cyclopentyle, cyclohexyle,
alcényle en C_2-C_{12} , alkyle en C_2-C_{18} interrompu par un ou plusieurs atomes
10 d'oxygène, alkyle en C_1-C_4 substitué par phényle, phényle non substitué ou substitué
par un ou deux restes alkyle en C_1-C_4 et/ou alcoxy en C_1-C_4 ;
et au moins un composé de formule (II)

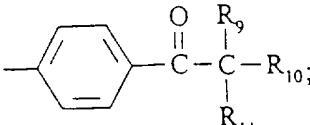


15

dans laquelle

R_3 représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} ou

$-OCH_2CH_2-OR_{12}$, un groupe $CH_2=C(CH_3)-$ ou un groupe $\left[CH_2-C(CH_3)(A) \right]_1$, dans

lequel l est un nombre de 2 à 10 et A représente un reste 

20 R_9 et R_{10} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un
reste alkyle en C_1-C_6 , phényle, alcoxy en C_1-C_{16} , $-OSiR_{13}R_{14}R_{14a}$ ou
 $-O(CH_2CH_2O)_q$ -alkyle en C_1-C_{16} , où q représente un nombre de 1 à 20, ou
 R_9 et R_{10} forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau
cyclohexyle;

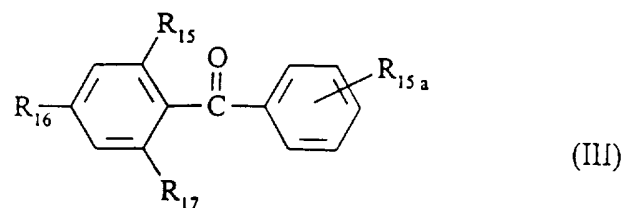
25 R_{11} représente un reste hydroxy, alcoxy en C_1-C_{16} ou $-O(CH_2CH_2O)_q$ -alkyle en C_1-C_{16} ;
 R_9 , R_{10} et R_{11} ne représentant pas en même temps un reste alcoxy en C_1-C_{16} ou

$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{-alkyle en } \text{C}_1\text{-C}_{16}$;

R_{12} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$,
 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-alkyle en } \text{C}_1\text{-C}_8$ ou $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$, et

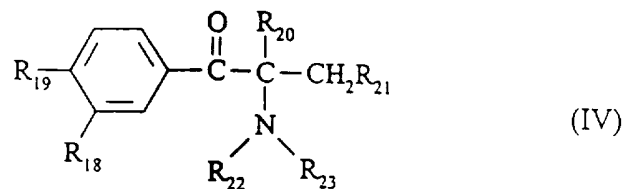
R_{13} , R_{14a} et R_{14} sont indépendamment les uns des autres un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou phényle;

et/ou au moins un composé de formule (III)



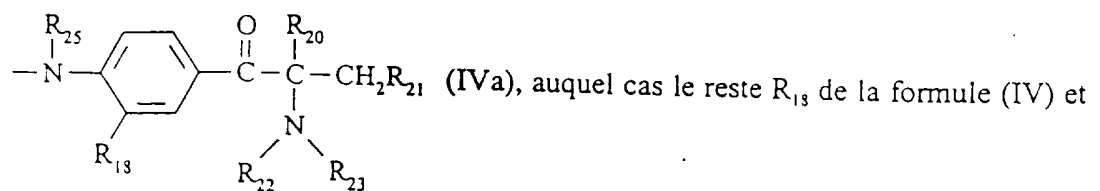
10 dans laquelle R_{15} , R_{15a} , R_{16} et R_{17} représentent indépendamment les uns des autres un atome d'hydrogène, un reste méthyle, phényle, méthoxy, $-\text{COOH}$ ou phényle non substitué ou substitué par alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, ou un groupe $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$ ou $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{12}$, où R_{12} a la définition donnée dans la formule II;
 et/ou au moins un composé de formule (IV)

15



dans laquelle

20 R_{18} représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alkylthio en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou halogéno ou un groupe $\text{N}(\text{R}_{22})_2$;
 R_{19} a l'une des significations données pour R_{18} ou représente le groupe



25 le reste R_{18} de ce groupe (IVa) forment ensemble une liaison directe et les autres

restes ont la définition donnée ci-dessous;

R_{20} représente un reste alkyle en C_1-C_3 ;

R_{21} représente un atome d'hydrogène ou un reste $-CH=CHR_{24}$, ou un reste phényle non substitué ou substitué une à trois fois par alkyle en C_1-C_{12} , alcoxy en C_1-C_4 ou halogène;

5

ou bien R_{20} et R_{21} forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau cyclohexyle;

R_{22} et R_{23} représentent, indépendamment l'un de l'autre, un reste alkyle en C_1-C_4 , ou

R_{22} et R_{23} forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle de 10 cinq ou six chaînons saturé ou insaturé, pouvant être interrompu par $-O-$, $-NH-$ ou $-N(CH_3)-$;

R_{24} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_4 ; et

R_{25} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_{12} .

7. Mélange de photoamorceurs selon la revendication 6, contenant des 15 composés de formule Ia et des composés de formule II dans lesquels R_3 représente un atome d'hydrogène, un reste alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , $-OCH_2CH_2OR_{12}$, un

groupe $CH_2=C \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \end{array}$ ou un groupe $\left[CH_2-C \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ A \end{array} \right]_1$; R_9 et R_{10} représentent

indépendamment l'un de l'autre un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1-C_3 , phényle, alcoxy en C_1-C_{12} ou $-O(CH_2CH_2O)_q$ -alkyle en C_1-C_8 , où q est un nombre de 20 1 à 10, ou R_9 et R_{10} forment ensemble, avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, un noyau cyclohexyle; R_{11} représente un reste hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 ou $-O(CH_2CH_2O)_q$ -alkyle en C_1-C_8 ;

et/ou des composés de formule III,

et/ou des composés de formule IV, dans lesquels R_{18} est un atome d'hydrogène ou un 25 reste méthoxy; R_{19} représente un reste méthoxy, méthylthio, morpholino ou un groupe de formule IVa; R_{20} représente un reste méthyle ou éthyle; R_{22} et R_{23} sont identiques et représentent des restes méthyle, ou forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un cycle saturé de 5 ou 6 chaînons pouvant être interrompu par $-O-$; et R_{25} représente un atome d'hydrogène ou un reste alkyle en C_1- 30 C_3 .

8. Mélange de photoamorceurs selon la revendication 6, dans lequel le composé de formule III est la benzophénone, la 2,4,6-triméthylphénylphénylcétone, la 4-méthylphénylphénylcétone, la (3-méthyl-4-méthoxyphényl)(3-méthylphényl)-cétone; la 4-[(4-méthylphénylthio)phényl]phénylcétone, la 2-carboxyphénylphényl-

cétone ou la 4-(2-hydroxyéthoxy)phénylphénylcétone;

le composé de formule II est le 1-benzoyl-1-hydroxy-1-méthyléthane, le 1-benzoylcyclohexanol, le 1-[4-(2-hydroxyéthoxy)benzoyl]-1-hydroxy-1-méthyléthane, le 1-(4-isopropylbenzoyl)-1-hydroxy-1-méthyléthane ou la 2,2-diméthoxy-
5 1,2-diphényléthane-1-one;

le composé de formule IV est le 1-(3,4-diméthoxybenzoyl)-1-benzyl-1-morpholinopropane, le 1-(4-méthylthiobenzoyl)-1-méthyl-1-morpholinoéthane, le 1-(4-morpholinobenzoyl)-1-benzyl-1-diméthylaminopropane ou le 3,6-bis(2-méthyl-2-morpholino-1-oxopropyl)-9-octylcarbazole; et

10 le composé de formule Ia est l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diisopropylphénylphosphine, l'oxyde de bis[2,6-diméthyl-4-(2-méthylpropyl)benzoyl]phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,6-diméthylbenzoyl)phénylphosphine, l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine ou l'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-2,5-diméthylphénylphosphine.

15 9. Mélange de photoamorceurs selon la revendication 6, contenant au moins un composé de formule Ia et deux composés de formule II.

10. Mélange de photoamorceurs selon la revendication 6, contenant 25 % d'oxyde de bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phénylphosphine et 75 % de 1-benzoylcyclohexanol.

20 11. Compositions photopolymérisables, contenant
(a) au moins un composé photopolymérisable à insaturation éthylénique et
(b) comme photoamorceur, au moins un composé de formule I selon la revendication 1 ou un mélange de photoamorceurs selon la revendication 6.

25 12. Compositions photopolymérisables selon la revendication 11, contenant comme photoamorceur au moins un composé de formule I selon la revendication 1 ou un mélange de photoamorceurs selon l'une des revendications 6 à 10, ainsi qu'un absorbant d'UV de la classe des hydroxyphényl-s-triazines et/ou des hydroxyphénylbenzotriazoles et/ou des amines stériquement encombrées à base de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridines.

30 13. Procédé de photopolymérisation de composés ayant des doubles liaisons éthyléniques, caractérisé en ce qu'on expose une composition selon la revendication 11 à une lumière de longueur d'onde comprise entre 200 et 600 nm.

35 14. Utilisation de composés de formule I ou de mélanges de photoamorceurs selon la revendication 6 pour la photopolymérisation de composés contenant des doubles liaisons éthyléniques.

15. Utilisation de la composition selon la revendication 11 pour la

préparation de vernis, d'encre d'impression, de planches d'impression, de compositions dentaires, de matériaux de résist et de matériaux d'enregistrement d'images, en particulier pour des enregistrements holographiques.

5 16. Procédé selon la revendication 13 pour la préparation de vernis, d'encre d'impression, de planches d'impression, de compositions dentaires, de matériaux de résist et de matériaux d'enregistrement d'images, en particulier pour des enregistrements holographiques.

17. Substrat revêtu, qui est revêtu sur au moins une surface par une composition selon la revendication 11.

10 18. Procédé de préparation photographique d'images en relief, dans lequel on expose en formant une image un substrat revêtu selon la revendication 17, puis on enlève les zones non exposées à l'aide d'un solvant.



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 6479
BE 9700178

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
D,A	EP 0 615 980 A (CIBA-GEIGY AG) 21 septembre 1994 * le document en entier et en particulier la page 4, ligne 16 et la page 5, ligne 28 *	1-18	C07F9/53 C08F2/50 G03F7/029
X	EP 0 446 175 A (CIBA-GEIGY AG) 11 septembre 1991 * le document en entier et en particulier la page 5, ligne 2 *	1-18	
D,A	EP 0 184 095 A (ESPE FABRIK PHARMACEUTISCHER PRÄPARATE GMBH) 11 juin 1986 * le document en entier et en particulier la page 5, ligne 11 *	1-18	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07F C08F G03F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 octobre 1998		Beslier, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03 82 (P04C48)

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

BO 6479
BE 9700178

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.

22-10-1998

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 615980 A	21-09-1994	AU 682334 B	02-10-1997
		AU 5775394 A	22-09-1994
		BR 9401197 A	18-10-1994
		CA 2119206 A	19-09-1994
		JP 6298818 A	25-10-1994
		US 5534559 A	09-07-1996
		ZA 9401879 A	19-09-1994
EP 446175 A	11-09-1991	CA 2037769 A	10-09-1991
		JP 4220404 A	11-08-1992
EP 184095 A	11-06-1986	DE 3443221 A	05-06-1986
		JP 1823012 C	10-02-1994
		JP 5029234 B	28-04-1993
		JP 61130296 A	18-06-1986
		US 4792632 A	20-12-1988
		US 4737593 A	12-04-1988