

Applications industrielles de la polymérisation photoinduite

État de l'art et perspectives

Henri Strub* directeur scientifique de la division Résines de TotalFina

Summary : *Industrial applications of photoinduced polymerisation. State of the art and perspectives*

In the field of coatings, the general trend is to reduce the emissions of volatile organic compounds (VOC) during the drying stage. Among the potential systems used to achieve this target, industrial photocurable coatings are highly considered. A brief review of the technologies used in industrial coatings will enable us to understand the interest shown by the industry in photocurable systems. Furthermore, we will detail the chemical and applicative aspects of the main photocurable coating technologies both commercially available or under development. Finally, we will conclude on the perspectives of this technology..

Mots clés : *Revêtements, photopolymérisation, réticulation radicalaire, réticulation cationique.*

Key-words : *Coatings, photopolymerisation, free radical curing, cationic curing.*

La photopolymérisation, ou plus fréquemment, la photoréticulation « *in situ* » nécessite une excitation photonique à proximité immédiate des sites de polymérisation. Aussi, il n'est pas surprenant que ses principales applications industrielles se situent dans le domaine des revêtements au sens large (encres, peintures, vernis, adhésifs). Nous concentrerons essentiellement notre exposé sur ces domaines applicatifs.

Après avoir défini le concept de polymérisation (réticulation) « *in situ* » (in place curing), nous montrerons pourquoi la réticulation « *in situ* » photoinduite est particulièrement attrayante pour les industriels.

Nous examinerons ensuite les chimies mises en œuvre actuellement et celles en développement. Enfin, nous verrons comment ces chimies sont adaptées afin d'élargir le spectre d'application des technologies basées sur la « photoréticulation *in situ* ».

Les technologies utilisées en revêtement

Dans cette première partie, nous passerons brièvement en revue les différentes technologies utilisables pour revêtir un substrat d'un film pigmenté (peinture ou encre) ou non pigmenté (vernis). Nous nous focaliserons sur le couple liant/diluant pour ne pas compli-

quer l'exposé, mais il est clair que les formulations de revêtements sont beaucoup plus complexes et peuvent comporter, outre les pigments, une ou deux dizaines d'additifs aux fonctions variées (dispersant, mouillant, agent de contrôle de la rhéologie, promoteur d'adhésion, biocide, agent antifongique, stabilisant, agent « anti-peau », agents de contrôle de la cinétique de séchage...).

Les revêtements en solvant

Dans cette technologie, on dissout des polymères inertes dans une quantité

suffisante de solvants volatils pour obtenir une formulation de faible viscosité. Cette fluidité élevée est essentielle pour permettre d'étaler facilement la formulation liquide sur le substrat (figure 1). Le film se forme alors par évaporation du solvant mais, pour obtenir des films possédant des propriétés applicatives intéressantes (compromis dureté/flexibilité, résistance à la rayure, à l'abrasion, inertie chimique...), il faut utiliser des polymères de haute masse moléculaire. Ces derniers doivent être dissous dans des quantités importantes de solvant afin d'obtenir la fluidité

* TotalFina, Division Résines, Cray Valley, Centre de recherche de l'Oise, BP 22, 60550 Verneuil-en-Halatte. Tél. : 06.07.16.26.51. Fax : 03.44.55.67.43.

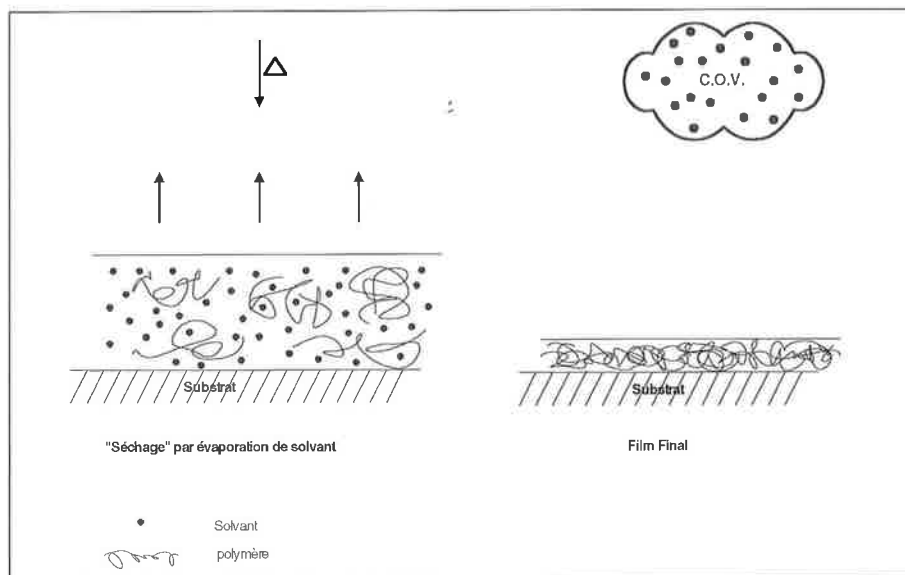


Figure 1 - Revêtement : polymères de haute masse moléculaire en solvant.

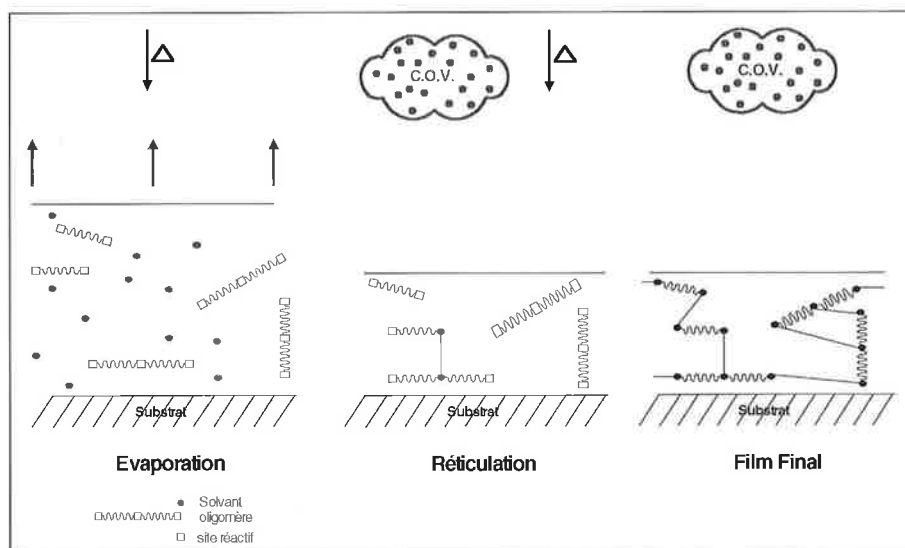


Figure 2 - Revêtement : oligomères en solvant réticulant « in situ ».

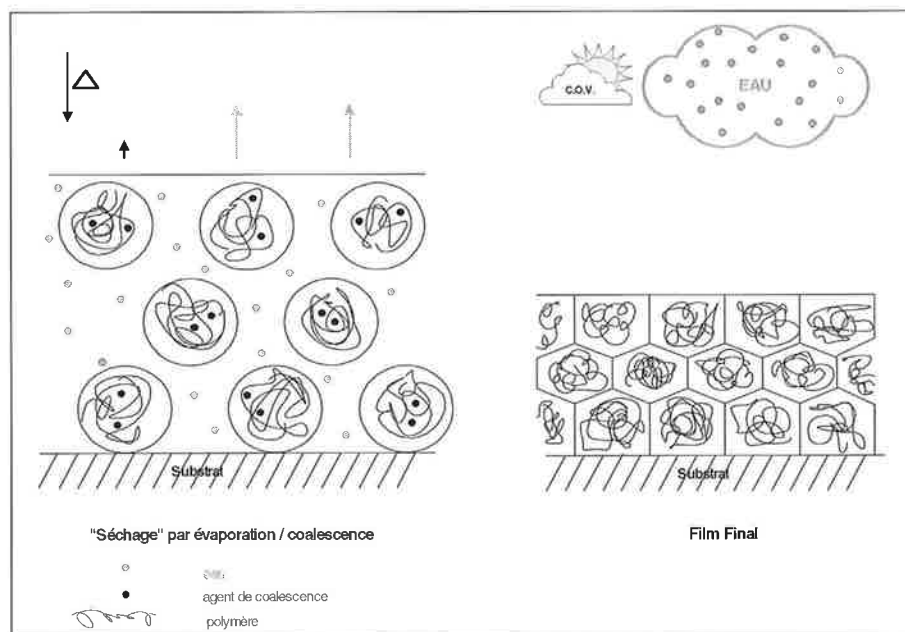


Figure 3 - Revêtement : dispersion aqueuse.

requis pour l'application. Les peintures pliolithes et les peintures cellulose sont, par exemple, basées sur ce principe.

On peut aussi formuler des solutions de faible viscosité comportant moins de solvant en remplaçant les polymères inertes de haute masse par des « prépolymères » de faible masse ou « oligomères réactifs » (figure 2). Dans ce cas, les propriétés applicatives finales du film sont obtenues par une réaction de réticulation qui continue après l'évaporation totale du solvant. Les chimies mises en œuvre dans ce type de réticulation « in situ » sont :

- soit de type radicalaire : alkydes monocomposant pour peintures dites « à l'huile », dont la réticulation est induite par l'oxygène de l'air (siccation) ;

- soit de type polyaddition, par exemple des systèmes bicomposant dits « polyuréthanes » (di ou tri isocyanate + polyols) ou « époxy » (di ou tri époxy + polyacides ou anhydrides carboxyliques ou di ou tri époxy + polyamines) ;

- soit de type polycondensation : mélamine + formaldéhyde + prépolymère polyhydroxylé.

Les revêtements aqueux

Il s'agit :

- soit de dispersions de polymères de haute masse moléculaire souvent élaborées par un processus de polymérisation en émulsion (figure 3). Les systèmes de première génération comportent quelques pour cent de « cosolvants » lourds appelés agents de coalescence qui plastifient le polymère et facilitent ainsi la filmification pendant la phase d'évaporation de l'eau à température ambiante. Ces « agents de coalescence » s'évaporent ensuite en quelques jours conduisant à des films de bonnes propriétés mécaniques et à transition vitreuse supérieure à l'ambiante. Les progrès réalisés dans le domaine des dispersions de polymère permettent aujourd'hui de formuler des peintures qui filmifient sans l'aide d'agent de coalescence ;

- soit de dispersions ou d'émulsions d'oligomères réactifs tels que des alkydes ou des systèmes bicomposants polyuréthanes ou époxy tels que décrits ci-dessus.

Dans tous les cas, ces émulsions ou dispersions sont stabilisées par des tensioactifs, qui peuvent être libres ou greffés, et ces tensioactifs, qui restent présents dans les films après « séchage », confèrent souvent à ces films une hydrophilie préjudiciable à leur tenue à l'eau.

Enfin, tous ces systèmes aqueux contiennent au moins 50 % d'eau dont la chaleur latente de vaporisation est élevée. Il faut donc mettre en œuvre beaucoup d'énergie pour sécher ces revêtements.

Les revêtements poudres

Le liant est constitué de polymère solide déposé sous forme pulvérulente sur le substrat.

Les premières générations sont constituées de polymères thermoplastiques de haute masse que l'on chauffe au-delà de leur température de transition vitreuse ou de leur point de fusion afin d'obtenir une masse « liquide » qui filmifie. On obtient ainsi, après refroidissement, un film continu de thermoplastique (par exemple PVC ou polyamide).

Une seconde génération est constituée d'oligomères réactifs que l'on chauffe également au-delà de leur température de transition vitreuse ou de fusion afin d'obtenir un film liquide (figure 4). Les oligomères réagissent ensuite entre eux pour former un réseau tridimensionnel conférant ainsi de bonnes propriétés applicatives au film de revêtement. Là encore, le fait de substituer des oligomères réactifs à des polymères inertes de plus haute masse, permet d'obtenir des films de meilleure qualité à plus basse température (car à une température de filmification donnée, les oligomères, bien plus fluides que les polymères, s'étalent mieux).

Cette technologie est bien adaptée aux substrats non thermosensibles, tels que les métaux. Notons que pour les poudres à base d'oligomères réactifs, les réactions de réticulation démarrent souvent avant la fin de la filmification. On rencontre donc quelquefois des problèmes de « tendu » sur les films obtenus.

Les chimies mises en œuvre pour les réactions de réticulation des oligomères dans les revêtements poudres actuels

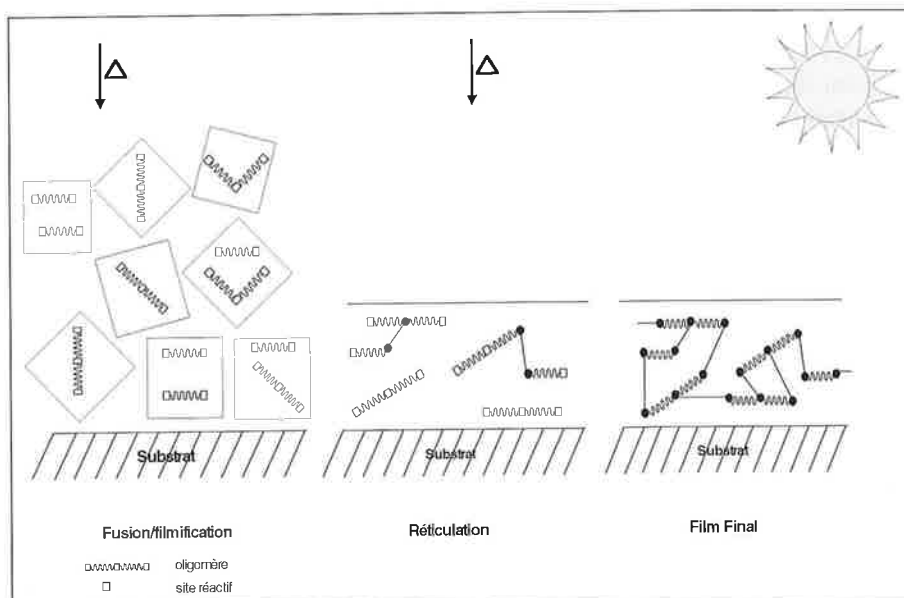


Figure 4 - Revêtement : poudres.

sont essentiellement des polyadditions de type époxy/acide carboxylique ou isocyanate, « débloqués » thermiquement/alcool.

Les technologies de photoréticulation « in situ »

Dans ces systèmes, liquides, la fluidité nécessaire à l'application des revêtements n'est pas obtenue en diluant les oligomères réactifs avec des solvants inertes (qui s'évaporeraient au cours de la filmification comme décrit précédemment) mais par des « diluants réactifs », généralement multifonctionnels, qui copolymérisent ou coréticulent avec

les oligomères réactifs (figure 5). Ces systèmes, à l'instar des revêtements poudres et des revêtements aqueux sans agent de coalescence, ne dégagent pas de vapeur de composés organiques volatils (COV) lors de la mise en œuvre.

Ces systèmes comportent également un ou plusieurs photoamorceurs dont le type et la concentration dépendent de la nature du revêtement, de la vitesse de réticulation souhaitée, etc. Un photoamorceur est une substance qui, après absorption d'un photon, se décompose en générant une espèce active susceptible de déclencher une réaction rapide de copolymérisation des oligomères

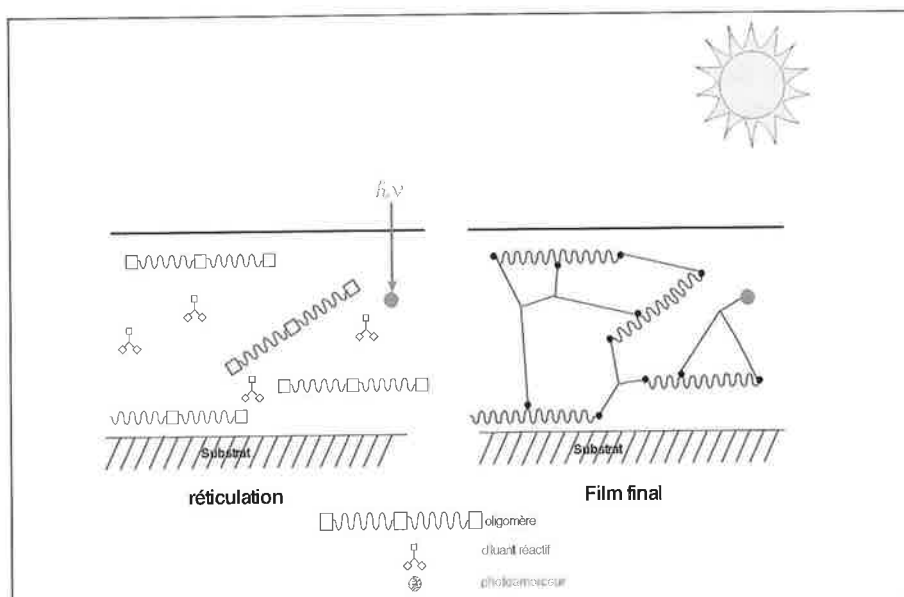


Figure 5 - Revêtement : photoréticulation « in situ ».

avec les diluants réactifs. Les photons proviennent généralement de lampes à vapeur de mercure à forte puissance émettant dans l'UV et dans le bleu.

Remarquons qu'en bombardant une formulation avec un faisceau d'électrons (technologie EB pour Electron Beam), on peut générer des radicaux libres sur toutes les molécules organiques soumises à ce bombardement. On peut donc, par ce mode d'irradiation, initier des réactions de réticulation radicalaires en absence de photoamorceur.

A ce point, il est important de noter que le marché des revêtements se compose de 2 segments :

- les **revêtements architecturaux ou décoratifs** : ce sont les revêtements que le public ou les peintres professionnels appliquent dans le domaine du bâtiment (intérieur et extérieur) et des ouvrages d'art ;

- le segment **revêtements industriels** : ce sont tous les revêtements appliqués en usine. Le domaine d'application, très large, va des peintures pour tous types de véhicules (carrosserie et accessoires) aux peintures pour mobilier en passant par les revêtements pour l'électroménager et les panneaux de bardage.

La technologie UV nécessitant, à l'heure actuelle, un contrôle rigoureux du spectre lumineux et des doses d'irradiation, elle ne peut être mise en œuvre que dans le domaine des revêtements industriels (on imagine mal comment on pourrait réticuler de manière homogène et fiable, une peinture UV sur un mur compte tenu des différences d'exposition, des zones d'ombres, etc.).

Nous allons donc comparer les différentes technologies de revêtements entre elles en nous limitant aux peintures et vernis industriels, tout en sachant que ces conclusions se généralisent aux encres et aux adhésifs sensibles à la pression (PSA).

Le *tableau I* permet de comparer les avantages et les inconvénients des différentes technologies.

Notons que lors de l'application de revêtements industriels, les composés organiques volatils (COV) émis ne sont pas rejetés dans l'atmosphère mais captés et recyclés ou éliminés par combustion. Cette émission de COV ne conduit donc pas à une pollution atmosphé-

Tableau I - Comparaison de ces différentes technologies de revêtements industriels.

Type de revêtement	Solvantés	Aqueux	Poudres	UV/EB
Commodité d'emploi	-- souvent bicomposant	+	- température maximale de stockage (mottage)	+ stockage à l'abri de la lumière
Émission de COV	--	+ à ++	++	++
Énergie thermique nécessaire à former le film	évaporation - à --	évaporation ---	fusion --	++
Énergie de réticulation	--	++	--	-
Durée de cycle (filmification + séchage)	--- minutes	--- minutes	-- minutes	++ secondes
Taille des équipements	--	--	--	+
Investissement équipement	--	--	--	+
Tenue eau/solvant	eau* ++ solvant* +	eau - solvant -	eau* ++ solvant* +	eau* ++ solvant* +
Revêtement de substrats thermosensibles	+ à -	+ à -	--	++
% marché européen des revêtements industriels en 1998 [1]	71,2 %	18,1 %	8,3 %	2,4 %

* dépend essentiellement de la densité de la réticulation.

rique, mais le captage et le traitement correspondent à un surcoût en investissement et en fonctionnement ! (la combustion de COV captés contribuera, par contre, à l'effet de serre).

En **conclusion**, les atouts des technologies de photoréticulation par rapport aux technologies classiques résident dans le fait que ces technologies « sans » solvant se mettent en œuvre avec des équipements plus petits représentant des investissements inférieurs aux fours à « séchage » thermique (jusqu'à moitié prix) et qui occupent au sol des surfaces qui peuvent être jusqu'à 10 fois inférieures ! De plus, le prix des matières premières, quelquefois plus élevé, est largement compensé par un coût d'énergie plus faible et surtout une productivité bien supérieure liée aux cadences de « séchage » qui vont de quelques dizaines de mètres/minute pour le revêtement du bois à quelques centaines de mètres/minute pour de l'impression ou le revêtement de fibres optiques. Dans certains cas, on atteint même 1 000 mètres/minutes !

Il en résulte que l'industriel, qui peut satisfaire la demande avec une ligne de revêtements à séchage thermique existant dans son usine n'aura *a priori* aucun intérêt à passer à la technologie

UV. Mais si la demande augmente au-delà de sa capacité, il aura un intérêt à investir dans une ligne à « séchage » UV moins chère, occupant moins de surface au sol, moins gourmande en énergie et significativement plus productive.

C'est pourquoi, alors que le marché mondial des revêtements industriels croît annuellement de 2 à 2,5 %, celui des revêtements UV, lui, croît de 9 à 10 % et représentait en 1998 137 000 t de peintures, vernis, encres et adhésifs formulés à partir de 110 000 t de résine [2].

Les chimies

La réticulation radicalaire : la plus largement répandue

Il s'agit généralement de polymérisations de doubles liaisons vinyliques déclenchées par un radical libre, lui-même généré photochimiquement (*figure 6*). Comme les oligomères, et le plus souvent, les diluants réactifs, portent plus d'une double liaison par molécule, cette « polymérisation » conduit à un réseau tridimensionnel réticulé. La distance entre nœuds de réticulation peut être contrôlée par un choix judicieux des oligomères et des diluants réactifs.

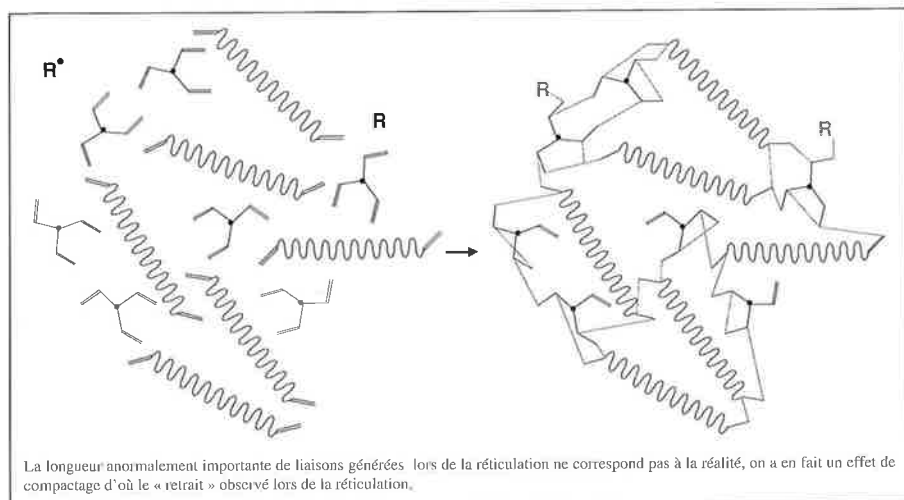


Figure 6 - Formation d'un réseau tridimensionnel par réticulation radicalaire d'un oligomère insaturé difonctionnel dilué dans un diluant réactif insaturé trifonctionnel.

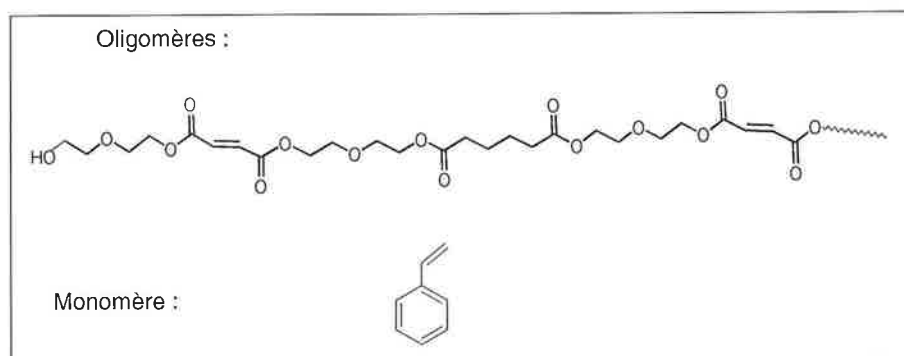


Figure 7 - Chimie radicalaire polyesters insaturés.

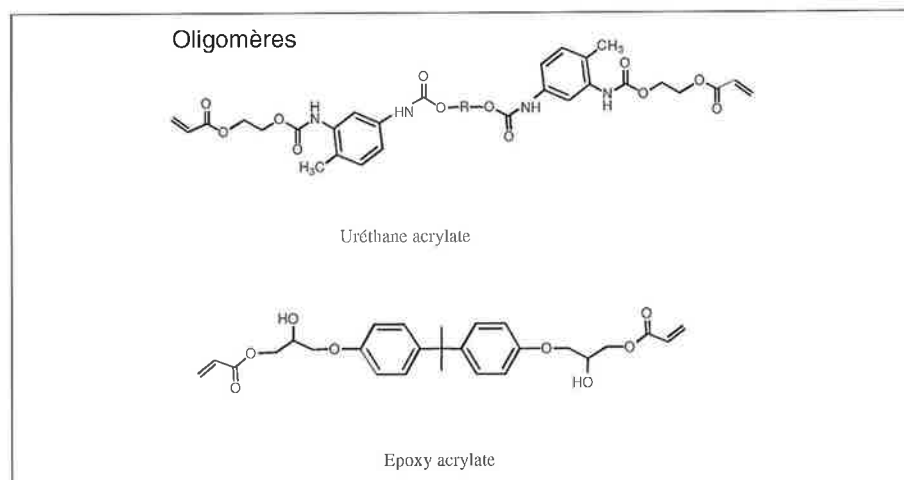


Figure 8 - Chimie radicalaire : acryliques.

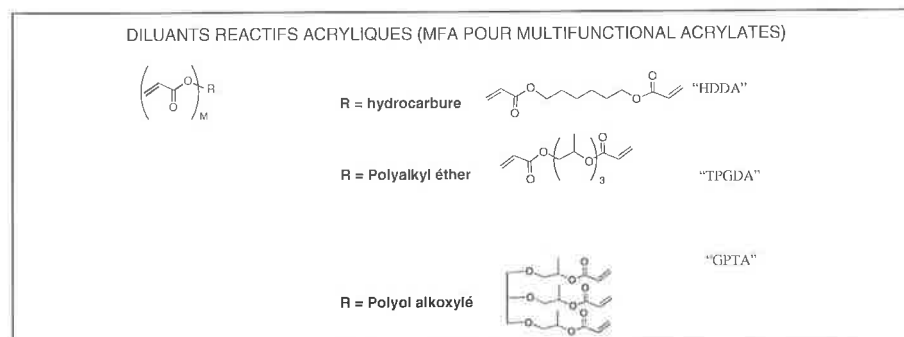


Figure 9 - Chimie radicalaire : acryliques.

La réticulation radicalaire est un phénomène très rapide, insensible à l'humidité, mais qui présente l'inconvénient d'être inhibée superficiellement (sur quelques μm) par l'oxygène atmosphérique qui diffuse dans le film pendant la réticulation. Ce phénomène sera plus ou moins marqué selon le type de doubles liaisons présentes. Nous verrons, ci-après, quelques artifices pouvant être mis en œuvre pour contrer cette inhibition qui conduit à des films poisseux (sous-réticulés) en surface.

Enfin, il faut noter que la réticulation radicalaire, à l'instar de la polymérisation radicalaire, conduit à une contraction de volume, ou « retrait », directement proportionnel au nombre de doubles liaisons présentes par unité de volume de formulation.

Polyesters insaturés (26 % du marché UV) (figure 7)

Oligomère : polymaléate/fumarate de divers diols.

Diluant réactif : styrène.

La tension de vapeur élevée du styrène est à l'origine de quelques émissions de COV.

Ces systèmes sont très sensibles à l'inhibition superficielle par l'oxygène atmosphérique, deux parades sont utilisées pour bloquer cette inhibition :

- l'introduction, dans la formulation, de cires qui viennent migrer en surface, isolant ainsi la résine de l'atmosphère,
- l'introduction, dans la structure de la résine de motifs allyliques qui, par un mécanisme de siccativité induit par l'oxygène va redémarrer superficiellement la polymérisation radicalaire.

Application : ces systèmes relativement lents et bon marché sont surtout utilisés en Europe pour le revêtement du bois.

Systèmes acryliques (72 % du marché UV)

Oligomères : polyesters acrylates, uréthanes acrylates, époxy acrylates, huiles végétales acrylées, polydiméthyl siloxanes acrylés... (figure 8).

Monomères : esters acryliques de mono- et polyols ou de polyols alkoxylés (figure 9).

Il existe plus de 300 composés différents offrant de très larges possibilités

de formulations spécifiques à de nombreuses applications. En jouant sur la nature chimique et la fonctionnalité des oligomères et des diluants réactifs, on peut régler la température de transition vitreuse et la densité de réseaux (la distance entre nœuds de réticulation) dont dépendent : le compromis flexibilité/dureté, la résistance chimique, la résistance aux solvants des films... On peut aussi régler la viscosité de la formulation, la tenue aux intempéries du film final, l'adhérence du film sur des substrats aussi divers que le bois, le papier mais aussi des substrats sur lesquels l'adhésion est beaucoup plus difficile tels que le métal et les matières plastiques. Enfin, on peut rajouter à ces formulations des additifs classiques dans le domaine des revêtements comme des pigments, des agents de matage, des additifs permettant d'obtenir un bon « rendu » de surface, etc.

Les systèmes acryliques sont également inhibés superficiellement par l'oxygène de l'air mais il existe un certain nombre d'artifices pour contourner ce problème :

- addition de cire à la formulation (voir ci-dessus),
- utilisation de cocktails de photoamorceurs, d'amines tertiaires, d'époxy acrylates, d'oligomères ou de diluants réactifs comportant des motifs polyoxyde d'éthylène,
- réticulation sous atmosphère d'azote.

Enfin, la technologie acrylique a longtemps souffert d'une réputation de technologie pouvant provoquer des irritations cutanées. Ce problème est désormais réglé :

- les produits mis sur le marché actuellement sont d'une pureté supérieure à ceux utilisés par les pionniers il y a 30 ans.

- certains diluants réactifs de petite masse moléculaire, tels que les diacrylates de néopentyl glycol ou d'hexanediol, intrinsèquement irritants, sont remplacés par des homologues supérieurs obtenus par alkoxylation des diols avant acrylation.

Applications

Cette technologie, la plus ancienne et la plus répandue sur le marché de la réticulation sous rayonnement (UV,

visible, EB), a trouvé à ce jour de nombreuses applications dans :

- Les arts graphiques : encres (lithographie, flexographie, sérigraphie, jet d'encre), vernis de surimpression ;
- Les revêtements industriels : bois (panneau de particules, mobilier, parquets), plastiques (sols PVC, casques, optiques de phares, pièces de décoration intérieure de véhicules, disques compacts), métal (essentiellement décoration du métal).
- Divers autres domaines :
 - . Électronique : circuits imprimés (gravure et protection), gainage de fibres optiques,
 - . Adhésifs, dont adhésifs sensibles à la pression (PSA) (développement),
 - . Et stéréolithographie, résines dentaires, renforcement de bouteilles en verre (développement), lentilles pour lunetterie (développement), revêtements anti-adhérents.

La référence [3] comporte quelques exemples de formulations adaptées à certaines de ces applications.

Les complexes par transfert de charge de type donneur/accepteur (figure 10)

Oligomères : polyesters insaturés de type polymaléates/fumarates de polyols (accepteur).

Diluants réactifs : vinyl éthers multifonctionnels (donneur).

La stœchiométrie entre les doubles liaisons appauvries en électrons (maléate/fumarate) et les doubles liaisons enrichies en électrons (vinyl éthers) doit être respectée. En fait, ce n'est pas l'oléfine mais le couple constitué d'une double liaison riche et d'une double liaison pauvre qui constitue l'espèce réactive. Ces systèmes sont

moins sensibles à l'inhibition superficielle à l'oxygène que les deux précédemment décrits.

Cette technologie émergente est actuellement développée pour le revêtement du bois, soit dans des formulations liquides, soit sous forme de revêtement poudre réticulant sous rayonnement UV. Elle nécessite des photoamorceurs mais elle est limitée par une palette encore étroite de vinyl éthers disponibles.

Une variante de cette technologie dans laquelle les maléates/fumarates sont remplacés par des maléimides conduit à des complexes accepteurs/donneurs qui par absorption d'un photon conduisent à un diradical capable d'autoinitier la polymérisation. Ce système ne nécessite donc plus de photoamorceurs !

Le système thiol/ène (figure 11)

Ce système n'est pas basé sur une polymérisation radicalaire par propagation de chaîne, mais sur une addition radicalaire d'une liaison S-H sur une oléfine. La réaction se poursuit ensuite par transfert. Cette chimie a été très décrite dans les années 70, les oléfines étaient alors soit des acrylates, soit des groupements allyliques. Elle a également été proposée pour réticuler des élastomères type polybutadiène ou caoutchouc naturel.

Plus récemment, cette technologie est réapparue dans le domaine des adhésifs avec des oléfines de type norbornènes substitués. Elle n'est pas sensible à l'inhibition par l'oxygène, mais son développement semble compromis par des problèmes d'odeur et de stabilité au stockage du mélange oléfine/thiol.

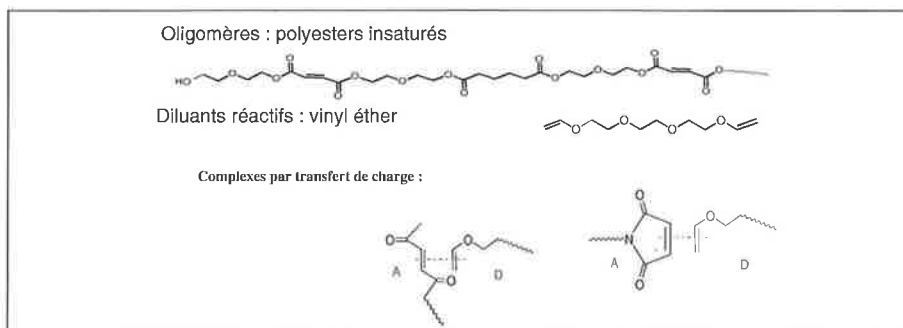


Figure 10 - Chimie radicalaire : complexe par transfert de charge.

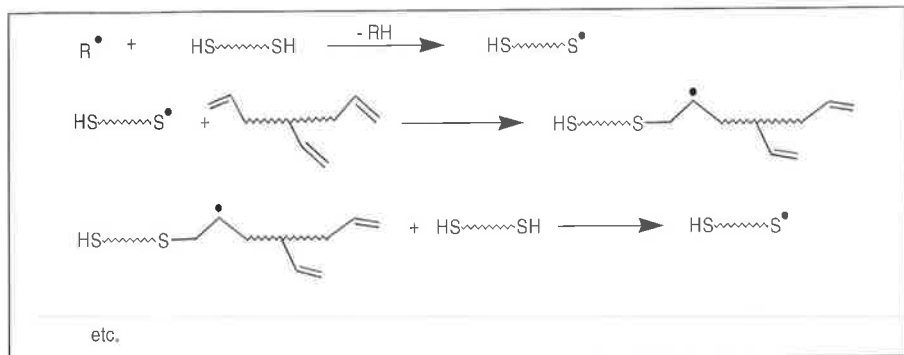


Figure 11 - Chimie radicalaire : thiol/ène.

Les photoamorceurs radicalaires

Ils sont de deux types :

- les photoamorceurs de type « α clivage ». Leur irradiation conduit à une coupure homolytique avec formation de deux radicaux dont un au moins est capable d'initier la réticulation (figure 12) ;
- les photoamorceurs opérant par abstraction radicalaire d'un hydrogène mobile dont le plus fréquemment utilisé est la benzophénone (figure 13).

La réticulation cationique-technologie émergente (moins de 2 % du marché) [4]

La photoréticulation cationique est née à la fin des années 70 lorsqu'on a montré que certains sels de sulfonium

étaient capables de générer photochimiquement des acides de Brønsted avec de bons rendements quantiques.

Deux familles de résines polymérisent aisément lorsqu'on les irradie en présence de photoamorceurs cationiques :

- les oléfines enrichies en électrons, par un mécanisme classique de polymérisation cationique d'oléfine,
- les hétérocycles tendus comportant un atome d'oxygène (époxy, oxétanes) qui polymérisent par ouverture du cycle. Tous les époxy, quel que soit leur environnement dans la molécule (éther de glycidyl, huiles végétales époxydées, époxy cycloaliphatique, terpènes époxydés...) peuvent polymériser cationiquement mais, dans la pratique, on préfère les époxy cycloaliphatiques car ce sont les plus rapides.

Système « oléfines enrichies en électron » (figure 14)

En présence d'un cation, les vinyl éthers multifonctionnels réticulent très rapidement mais cette technologie émergente est peu utilisée à ce jour ; peut-être à cause du peu de latitude de formulation liée à une gamme commerciale de vinyl éthers étroite. De plus, il a été observé qu'en présence de quantités catalytiques d'acide, les vinyl éthers s'hydrolysent en générant de l'acétaldéhyde.

La *N*-vinyl pyrrolidone polymérise également cationiquement.

Notons enfin que le retrait observé lors de la polymérisation cationique des oléfines enrichies en électrons est du même ordre que celui qu'on observe lors de la polymérisation radicalaire des oléfines.

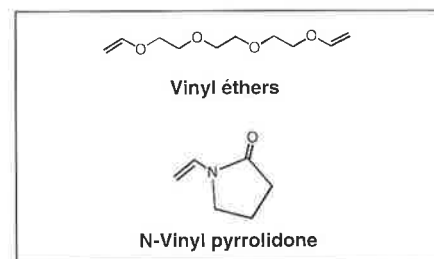


Figure 14 - Chimie cationique : oléfines enrichies en électron.

Système époxy cycloaliphatique (figures 15 et 16)

Les systèmes époxy cycloaliphatiques réticulent en présence d'un cation à une vitesse bien plus faible que tous les systèmes radicalaires et cationiques cités ci-dessus mais, cette réticulation a lieu avec un retrait bien plus faible que celui observé lors des réticulations radicalaires ou cationiques d'oléfines.

De ce fait, cette technologie, qui conduit à une excellente adhésion sur métaux, trouve à ce jour des applications dans la décoration du métal (boîtes de boissons...).

Il existe aujourd'hui deux freins au développement de la photoréticulation cationique des époxy cycloaliphatiques :

- l'inhibition de la polymérisation par l'humidité ou des substances basiques (provenant, par exemple des pigments, du substrat),
- les monomères « époxy cycloaliphatiques » disponibles se comptent sur les doigts d'une main.

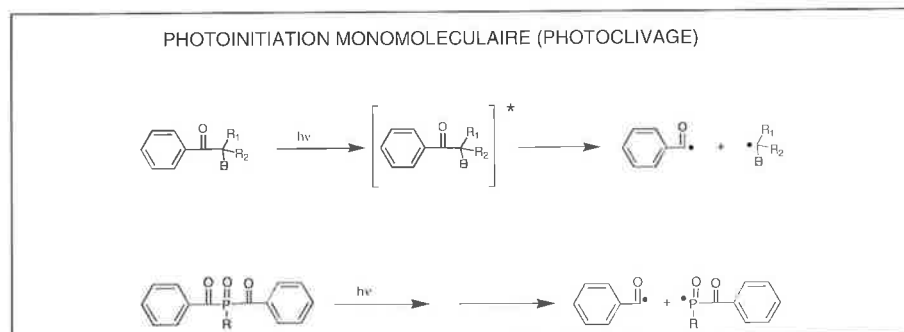


Figure 12 - Chimie radicalaire photoamorceurs.

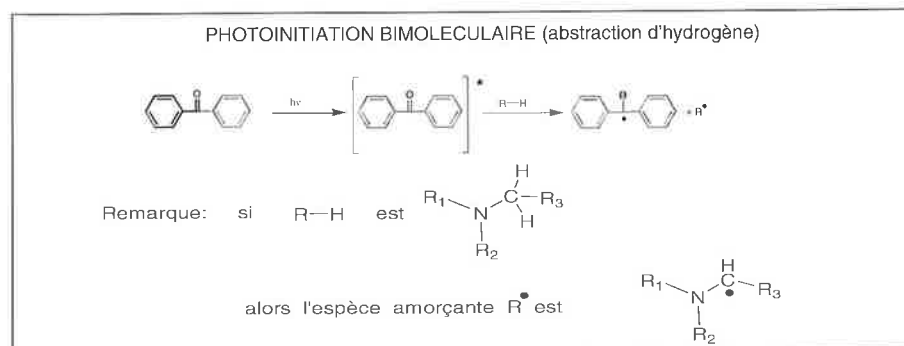


Figure 13 - Chimie radicalaire photoamorceurs.

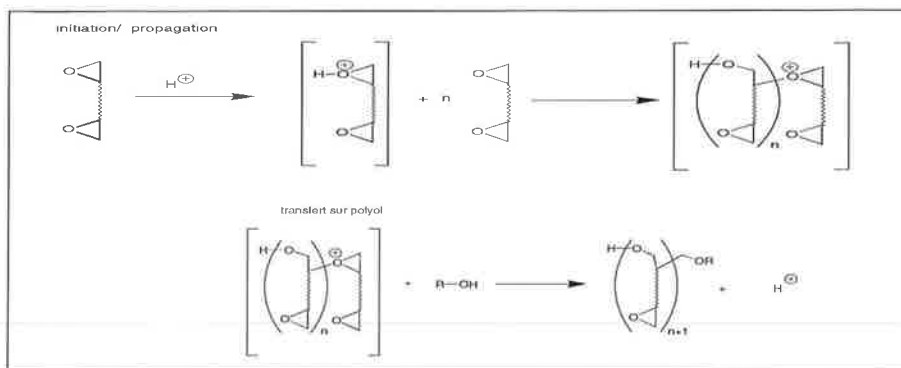


Figure 15 - Chimie cationique époxy : mécanisme.

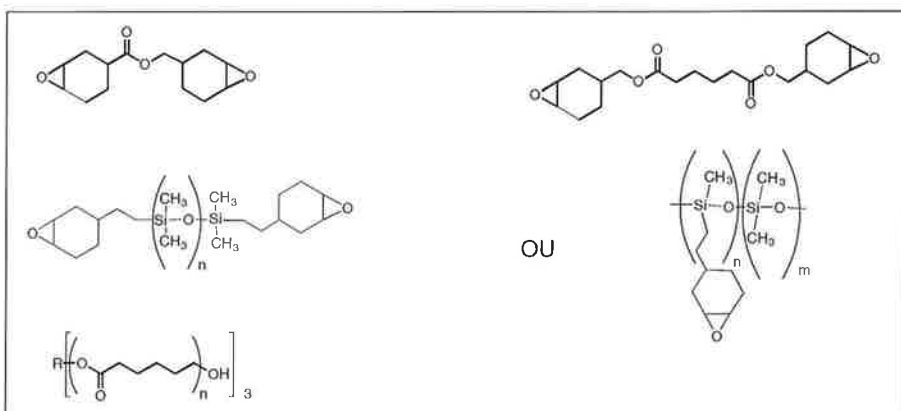


Figure 16 - Chimie cationique époxy : structures.

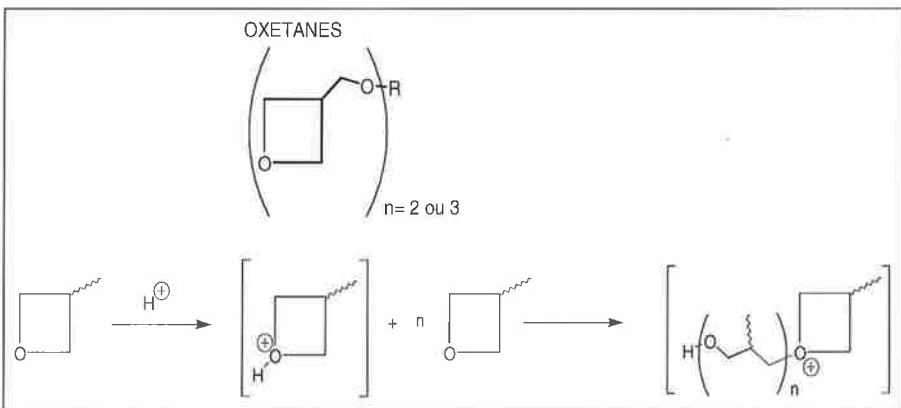


Figure 17 - Chimie cationique : oxétanes.

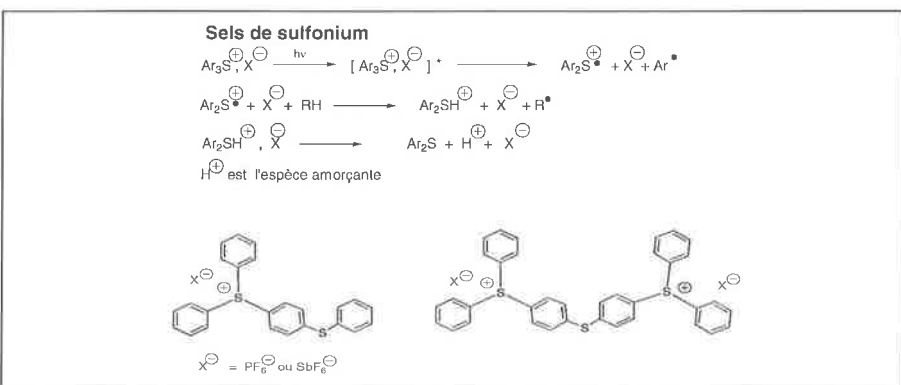


Figure 18 - Chimie cationique photoamorceurs.

Notons qu'il existe également des polydiméthyl siloxanes fonctionnalisés par des époxy cycloaliphatiques qui servent, comme leurs homologues acrylés, à produire des revêtements anti adhérents (release coatings).

Les oxétanes (figure 17)

Ils polymérisent également cationiquement par un mécanisme d'ouverture de cycle analogue à celui des époxy, mais la cinétique de réticulation est plus lente que celle des époxy, et les oxétanes sont plus difficiles à synthétiser.

Les photoamorceurs cationiques

Bien que de nombreux systèmes soient décrits dans la littérature, deux familles seulement sont utilisées industriellement :

- les sels de sulfonium (figure 18),
- les sels d'iodonium (figure 19), qui fonctionnent selon le même mécanisme

mais qui permettent de réticuler des systèmes pigmentés car on peut les sensibiliser avec des photosensibilisateurs absorbant dans le visible.

Si la réticulation radicalaire se termine quasi instantanément lorsqu'on arrête l'irradiation, la réticulation cationique peut se poursuivre thermiquement pendant plusieurs jours !

Les systèmes « hybrides »

Si les systèmes acryliques souffrent d'un problème d'inhibition par l'oxygène et d'un retrait important, les systèmes cationiques souffrent d'un problème d'inhibition par les bases et l'humidité. De plus, la lenteur de réticulation des époxy est pénalisante.

L'idée de combiner ces deux systèmes dans l'espoir de cumuler les avantages des deux a conduit à quelques succès.

Les sources lumineuses/ les équipements d'irradiation

Une formulation UV réticule aisément, quoique lentement, lorsqu'elle est exposée au soleil mais, pour optimiser les performances d'un système UV, il convient de bien contrôler l'intensité de l'irradiation et les doses reçues. C'est pourquoi il serait trop aléatoire de faire appel à la lumière du jour.

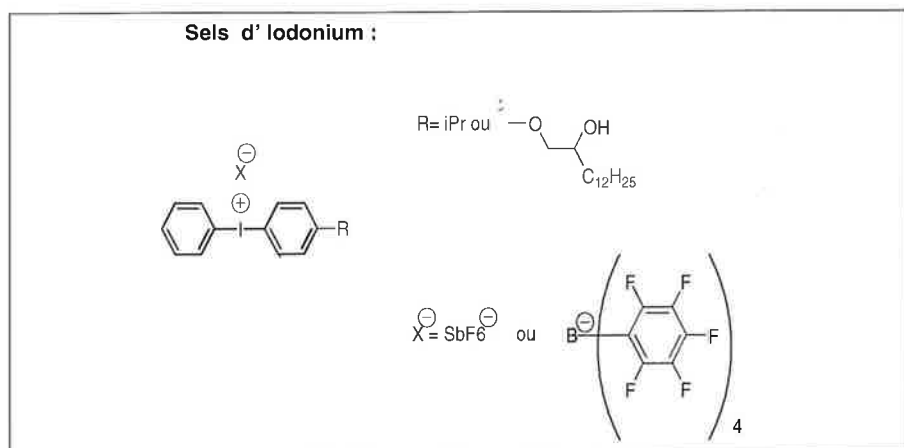


Figure 19 - Chimie cationique photoamorceurs.

Les lampes utilisées sont généralement des lampes à vapeur de mercure qui émettent dans l'UV et dans le bleu. Ces lampes peuvent être dopées par d'autres éléments, ce qui a pour effet de modifier leur spectre d'émission.

Pour les vernis (les revêtements non pigmentés), il faut que la lampe émette significativement dans le domaine de longueur d'onde où se trouve la bande d'absorption photoactive du photoamorceur.

Pour les peintures (revêtements pigmentés épais), les plages de longueur d'onde dans lesquelles le photoamorceur peut être irradié par la lampe doivent se trouver dans des « fenêtres de transmission » des pigments (donc à des longueurs d'onde auxquelles les pigments n'absorbent pas le rayonnement). Cela complique les choses et explique pourquoi seuls 6 % des revêtements UV sont pigmentés à ce jour.

Ce problème peut se résoudre :

- côté photoamorceur, en jouant sur le type de photoamorceur ou en ajoutant des photosensibilisateurs à la formulation ;

- côté lampe, en décalant le spectre d'émission par l'adjonction d'éléments dopants.

L'utilisation de l'irradiation par faisceau d'électrons (EB) permet de s'affranchir de cet effet de « fenêtre de pigment » et même, pour les systèmes radicalaires, de se passer de photoamorceurs mais l'investissement et le coût de fonctionnement, plus important que pour

des lampes UV/visibles, en ont vraisemblablement limité le développement.

Nous avons vu qu'il est important de bien contrôler le flux d'irradiation reçu par le revêtement, ce qui est aisé lorsque le substrat revêtu est plat. Ce qui explique le succès de la technologie UV dans l'imprimerie, dans le revêtement de lames de parquets, de panneaux en bois ou en plastique plans, mais pour les pièces tridimensionnelles, il convient, pour chaque pièce, d'étudier spécifiquement la disposition des lampes et le mouvement des pièces pendant l'irradiation. On en arrive ainsi à des bancs d'irradiation robotisés !

Les défis à relever pour poursuivre la progression de cette technologie

Prenons juste un exemple :

- si à ce jour, certains accessoires automobiles sont revêtus par des technologies UV, le fait d'utiliser ces technologies pour revêtir les carrosseries ferait exploser le marché des revêtements UV !

Pour relever ce défi, il faudrait :

- améliorer la tenue des revêtements UV aux intempéries (surtout à la lumière),

- réduire le retrait lors de la réticulation (amélioration de l'aspect et de l'adhésion),

- réduire la viscosité des systèmes

UV actuels,

- mettre au point un système parfaitement insensible à l'oxygène et à l'humidité,

- mettre au point un système pigmenté qui réticule quelle que soit la couleur du revêtement,

- baisser le prix des formulations,

- réticuler rapidement des grandes pièces tridimensionnelles.

Un certain nombre d'éléments de réponse existe déjà dans les laboratoires :

- formulation de systèmes hybrides à polymérisation radicalaire et cationique (problème d'inhibition) ;

- formulation de systèmes réticulant sous UV et thermiquement (problèmes de non-homogénéité du flux arrivant sur les différentes parties de la pièce à revêtir) ;

- utilisation de systèmes UV/aqueux (problème de viscosité à l'application) ;

- élargissement de la gamme de matières premières, surtout dans les technologies émergentes (cationique).

Mais tout est encore ouvert, et outre l'enrichissement des gammes de produits utilisables dans les technologies citées dans ce document, il est permis d'imaginer toute nouvelle technologie permettant d'améliorer les points mentionnés ci-dessus.

En conclusion, parmi les technologies susceptibles d'apporter à terme une réponse satisfaisante aux problèmes posés par l'émission de composés organiques volatils lors du « séchage » des revêtements, la réticulation photo-induite apparaît comme une des plus prometteuses et devrait continuer à se développer sur la base du rythme soutenu connu jusqu'à présent.

Références

- [1] Source IRFAB.
- [2] Source I.A.L. Consultants.
- [3] Zwanenburg R., *actes du Congrès Eurocoat*, 97, p. 229 ; Zwanenburg R., *RADnews*, 1998, 24, p. 11.
- [4] Crivello J.V., *Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry*, 1996, 34, p. 3227.