

Références

- [1] a) *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, J.-P. Fouassier, J.F. Rabek (eds), Chapman & Hall, London, **1993**; b) Fouassier J.-P., *Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring*, Hanser Gardner, Munich, **1995**; c) *Photochemistry and UV Curing: New Trends*, J.-P. Fouassier (ed), Research Signpost, Trivandrum India, **2006**.
- [2] a) Allonas X., Morlet-Savary F., Lalevée J., Fouassier J.-P., *Photochem. Photobiol.*, **2006**, 82, p. 88; b) Morlet-Savary F., Ley C., Jacques P., Fouassier J.-P., *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, p. 11026.
- [3] Lalevée J., Allonas X., Fouassier J.-P., *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, p. 4326; *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 961; *ibid.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, p. 9377; *ibid.*, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, p. 814; *ibid.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **2006**; *ibid.*, *Macromolecules*, **2006**, 39, p. 1872; *ibid.*, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 415, p. 287.
- [4] Fouassier J.-P., Allonas X., Lalevée J., *Macromolecular engineering: from precise macromolecular synthesis to macroscopic materials properties and applications*, vol. 1, K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler (eds), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p. 643.
- [5] a) Fouassier J.-P., Allonas X., Burget D., *Progress in Org. Coat.*, **2003**, 43, p. 16; b) Billaud C., Sarakha M., Bolte M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38(21), p. 3997; c) Djoumani F., Israel Y., Frezet L., Rivaton A., Lessard R.A., Bolte M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 44, p. 1317.
- [6] a) Burget D., Bibaut C., Fouassier J.-P., Varelas C.G., Tsagaropoulos G., Thomatou J., Ryrfors L.O., *J. Polym. Sci.*, **2002**, 40(18), p. 3171; b) Burget D., Mallein C., Mauguère-Guyonnet F., Fouassier J.-P., Varelas C.G., Apostolatos S., Manea M., Lundmark S., *Proc. RadTech Asia 05*, **2005**, A25, p. 406; c) George B., Godard V., Merlin A., *Trends in Photochemistry & Photobiology*, **2001**, 7, p. 159; d) Mauguère-Guyonnet F., Burget D., Fouassier J.-P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103(5), p. 3285.
- [7] Decker C., Keller L., Zahouily K., Benfarhi S., *Polymer*, **2005**, 46, p. 6640.
- [8] Grotzinger C., Burget D., Fouassier J.-P., Richard G., Primel O., Yean S., Brevet WO 2004070427, 16/09/2004, Essilor.
- [9] Defoort B., Coqueret X., Laccour D., Brevet F 2876983, 28/04/2006, EADS.
- [10] Bertsch A., Zissi S., Jézequel J.-Y., Corbel S., André J.-C., *Microsystèmes Technologies*, **1997**, 3, p. 42.
- [11] a) Soppera O., Croutxé-Barghorn C., *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **2003**, 41, p. 831; b) Feuillade M., Croutxé-Barghorn C., Carré C., *J. Non-Cryst. Solids*, **2006**, 352, p. 334; c) Hu D., Croutxé-Barghorn C., Feuillade M., Carré C., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109(32), p. 15214.
- [12] a) Lounnot D.J., *Critical Reviews of Optical Science, Polymers in Optics: Physics, Chemistry and Applications*, **1996**, CR63, p. 190; b) Sainov S., Ecoffet C., Lounnot D.J., *J. Optoelec. Adv. Mat.*, **2005**, 7, p. 131; c) Carré C., Saint Georges P., Laenerts C., Renotte Y., *Synthetic Metals*, **2002**, 127, p. 291.
- [13] a) Lounnot D.J., Jost P., Lavielle L., *Pure Appl. Opt.*, **1997**, 6, p. 225; b) Croutxé-Barghorn C., Lounnot D.J., *Pure Appl. Opt.*, **1996**, 5, p. 811; c) Croutxé-Barghorn C., Soppera O., Lounnot D.J., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **2001**, 13, p. 31.
- [14] a) Ecoffet C., Espanet A., Lounnot D.J., *Adv. Mat.*, **1998**, 10, p. 411; b) Triger C., Ecoffet C., Lounnot D.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2003**, 36, p. 2553.
- [15] a) Wurtz G., Bachelot R., H'dhilli F., Royer P., Ecoffet C., Espanet A., Lounnot D.J., *J. Appl. Phys.*, **2000**, 39, p. 98; b) Wurtz G., Burget D., Carré C., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **2004**, 5458, p. 278; c) Hocine M., Fressengeas N., Kugel G., Bachelot R., Royer P., Carré C., Lounnot D.J., *OSA Trends in Optics and Photonics Photoreactive Effects, Materials and Devices*, **2003**, 87, p. 275.
- [16] Martineau C., Anémian R., Andraud C., Wang I., Bouriau M., Baldeck P.L., *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 362, p. 291.



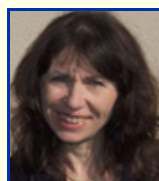
X. Allonas



C. Croutxé-Barghorn



J.-P. Fouassier



C. Ecoffet



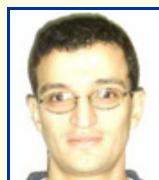
F. Morlet-Savary



O. Soppera



J. Lalevée



J.-P. Malval

Xavier Allonas est professeur et directeur de l'UMR 7525, **Céline Croutxé-Barghorn**, **Jean-Pierre Fouassier** (auteur correspondant) et **Patrice Jacques** sont professeurs, **Carole Ecoffet**, **Fabrice Morlet-Savary** et **Olivier Soppera** sont chargés de recherches CNRS, **Jacques Lalevée** et **Jean-Pierre Malval** sont maîtres de conférences, **Daniel-Joseph Lounnot** est directeur de recherches CNRS, au Département de Photochimie Générale de Mulhouse*.

Le professeur **Dominique Burget** est décédé dans l'explosion du 24 mars 2006 qui a détruit le bâtiment recherche de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse.

* Département de Photochimie Générale, UMR CNRS 7525, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue A. Werner, 68093 Mulhouse Cedex.
Courriel : jp.fouassier@uha.fr

Photopolymérisation : développements industriels

Henri Strub

La photopolymérisation, vous l'avez déjà vue en œuvre dans au moins une des quatre situations suivantes : i) chez le dentiste, les plombages sont remplacés par des composites qui sont appliqués en couches minces successives avec une étape de réticulation induite par une lampe après chaque dépôt de composite ; ii) dans certains salons de manucure, les ongles sont consolidés et décorés par collage d'un film à l'aide d'un adhésif gel que l'on durcit par exposition des doigts à une

lampe montée dans un boîtier ; iii) lors de la consolidation d'un pare-brise fissuré, on injecte une résine fluide et incolore dans la fissure puis on l'y réticule à l'aide d'une lampe ; iv) lors de la réparation d'un objet cassé, en verre ou en cristal, on utilise une colle monocomposant « spéciale verre » qui polymérise sous la lumière du jour. Au-delà de ces exemples, nous côtoyons tous les jours une quantité d'objets qui ont été peints, vernis, imprimés, collés grâce à la photopolymérisation.

Les deux grands domaines d'utilisation des systèmes polymérisant sous rayonnement UV/visible sont aujourd'hui les arts graphiques (encres pour tous substrats, vernis de « surimpression ») et les revêtements industriels, c'est-à-dire toutes les peintures et vernis appliqués sur tout type d'objet dans un atelier, ce qui permet de contrôler parfaitement la géométrie des lampes et la dose de rayonnement reçue par chaque partie de l'objet ; d'où un durcissement rapide, homogène et reproductible du film liquide déposé, conduisant à un revêtement sans défaut. À ce jour, on utilise annuellement dans le monde 200 000 tonnes de peinture, vernis, encre et adhésif réticulant sous rayonnement (UV, visible ou bombardement électronique), et ce volume croît à un rythme annuel d'environ 9 % alors que la croissance globale de l'ensemble du marché n'est que d'environ 1,7 %. Cela démontre à l'évidence que les technologies basées sur la photopolymérisation sont en train de déplacer des technologies conventionnelles dans ces domaines d'applications. Dans ce qui suit, nous allons passer en revue ces différentes applications. Nous ne reviendrons pas sur les avantages des technologies basées sur la photopolymérisation déjà largement développés dans l'article précédent, à savoir l'absence d'émissions de composés organiques volatils, la productivité élevée et la taille réduite des installations liées à la vitesse de photopolymérisation, et les gains liés aux coûts énergétiques des installations. En revanche, nous montrerons ce que les technologies UV apportent en plus au niveau de la facilité de mise en œuvre et des propriétés applicatives pour chaque application.

Arts graphiques

Le tonnage actuel d'encres et de vernis de surimpression photopolymérisables vendus à travers le monde est voisin de 80 000 t. Les encres UV, ne comportant aucun diluant volatil, n'ont pas tendance à sécher sur les presses à l'arrêt, qui sont donc plus faciles à nettoyer. La photoréticulation des encres UV conduit à des réseaux plus densément réticulés que les encres conventionnelles, d'où une meilleure tenue à l'abrasion, aux solvants et aux graisses.

On trouve des encres photoréticulables dans le domaine de l'offset (reproduction d'œuvres d'art, magazines, catalogues, brochures) et celui de la flexographie (emballages flexibles tels que les films thermoplastiques même métallisés). Dans ce domaine, des presses d'impression en quadrichromie de quelques mètres de long permettent d'imprimer des films en continu avec des vitesses de défilement pouvant atteindre 600 m/min. Les encres sérigraphiques photoréticulables permettent de décorer les textiles, les flaconnages plastiques et d'imprimer des posters, des étiquettes, des décalcomanies, des billets de banque... La photopolymérisation est également la technologie de choix pour les imprimantes à jet d'encre : l'absence de diluant volatil susceptible de s'évaporer dans les têtes permet d'éviter leur obstruction ; la conversion instantanée des gouttes d'encre liquide en un « point » solide dès son impact sur le substrat permet des impressions nettes et bien définies sur plastique, métal, papier. Cette technologie, en expansion rapide, est particulièrement adaptée aux petites séries et aux impressions personnalisées pour des posters, des panneaux publicitaires, du marquage.

Le rôle des vernis de surimpression est de protéger les surfaces imprimées et de contribuer à l'esthétique de la feuille ou de l'emballage qu'ils protègent. Ceux réticulant aux UV permettent, pour un coût raisonnable, d'obtenir un effet

« glacé » très apprécié sur les revues, brochures, catalogues, emballages et suremballages d'aliments, tout en réticulant très rapidement.

Revêtement industriel du bois

Le marché mondial des revêtements industriels pour bois réticulant sous rayonnement UV représente actuellement une cinquantaine de milliers de tonnes. Les deux principales applications sont l'ameublement et le parquet.

Dans l'ameublement, les substrats à revêtir peuvent être constitués de bois massif, de placage ou de panneaux de particules (MDF). Les finitions seront soit transparentes (pour mettre en valeur la texture du substrat), soit pigmentées. On applique des épaisseurs de 10 à 50 μm , au rouleau, au rideau ou au pistolet et on les photoréticule sur des lignes continues à des vitesses de 15 à 40 m/min. Après une couche « bouche pore », la couche de finition, brillante, satinée ou mate, conférera au revêtement sa résistance mécanique (tenue aux chocs, à l'abrasion, à la rayure) et sa résistance aux agressions chimiques. Cette propriété, particulièrement importante pour les meubles de cuisine ou de salle de bain qui doivent résister sans être marqués à des projections de produits plus ou moins agressifs et colorés, est un atout des revêtements UV qui permettent d'atteindre des réseaux densément réticulés.

Pour les lames de parquet prévernies, des films de revêtement essentiellement transparents, de 70 et 150 μm d'épaisseur selon la qualité du parquet, sont appliqués en cinq à dix couches successives avec une étape de photoréticulation après dépôt de chaque couche. La vitesse de progression des lames dans la ligne de vernissage est généralement comprise entre 12 et 15 m/min.

Sur les profilés en bois (baguettes, moulures, encadrements), on applique en continu des revêtements très fluides au pistolet ou à la filière à dépression. Ces formulations sont extrêmement réactives car sur ces lignes rapides, il faut convertir quasi instantanément un liquide très fluide en un film solide. En revanche, les exigences en termes de propriétés mécaniques sont généralement moindres par rapport à celles de l'ameublement et du parquet.

Revêtement pour matières plastiques et métaux

Parmi tous les marchés des revêtements UV, c'est celui dont la croissance est actuellement la plus forte : 11 à 12 % par an avec un volume estimé à une soixantaine de milliers de tonnes en 2006.

En Europe de l'Ouest, la technologie UV représente environ 7 % en volume de l'ensemble des revêtements pour matières plastiques. Pourquoi les revêtir ? La motivation première est avant tout d'ordre esthétique : finition brillante ou mate, masquage des défauts de moulage. Mais les revêtements UV intègrent aussi d'autres fonctions destinées à pallier les faiblesses intrinsèques de certaines matières plastiques : ils améliorent la résistance à la rayure et à l'abrasion des revêtements de sols en PVC, des optiques de phare, des verres de lunette, des écrans de téléphone portable en polycarbonate, de boîtiers de divers objets en polyméthacrylate de méthyl (PMMA), polystyrène (PS) et poly(acrylonitrile-butadiène-styrène) (ABS), parmi lesquels les téléphones portables. Ils protègent également les CD et les DVD ainsi qu'une grande quantité d'accessoires

intérieurs et extérieurs en plastique pour l'automobile. On peut aussi intégrer des fonctions barrières à l'oxygène et à l'humidité, ainsi que des filtres UV qui vont protéger les substrats plastiques de la dégradation lorsque l'objet revêtu est exposé aux intempéries et au soleil. Le point le plus critique dans la formulation d'un revêtement UV pour substrat plastique est l'adhérence. Afin d'y remédier, on peut faire appel à trois approches : la fonctionnalisation du substrat par un prétraitement, la création d'un réseau interpénétré à l'interface entre le substrat et le revêtement, ou l'utilisation d'un revêtement en deux couches.

Le revêtement UV des métaux est probablement le domaine dans lequel existe la plus grande marge de progression. Ici, comme pour les revêtements pour matières plastiques, l'adhésion sur le substrat est le facteur clef. Pour l'optimiser, deux approches ont été développées : la photopolymérisation cationique et le recours à des promoteurs d'adhésion. On peut ainsi formuler des revêtements UV destinés à décorer divers objets métalliques dont des accessoires automobiles, mais aussi des emballages tels que des canettes de boisson, des bombes aérosol, des opercules de produits laitiers... Il existe deux applications prospectives très importantes : les revêtements des tôles prélaquées dit « coil coating » (la ligne UV, très compacte par rapport à une ligne conventionnelle, serait ajoutée directement en sortie du laminoir ou de la ligne de galvanisation) et le « top coat » pour revêtement automobile (il s'agit de la couche de vernis ultime qui apporte l'aspect brillant, protège les autres couches de peinture de la carrosserie et doit résister aux agressions lumineuses, mécaniques et chimiques). Notons que des revêtements UV pour la réparation automobile sont aussi apparus sur le marché.

Gainage des fibres optiques

Le revêtement ou « gainage » des fibres optiques est une application très particulière. La fibre de quartz, obtenue en étirant à chaud un barreau de quartz, est très fragile et pourrait aisément se briser lors de son enroulement sur la bobine. C'est pourquoi il convient de la protéger, aussitôt filée, par un gainage constitué de deux couches de photopolymère ; une première couche flexible pour l'adhérence, une seconde couche, plus dure, conférant une bonne ténacité à la fibre. Ces deux couches sont appliquées par des filières sur la fibre dès sa formation. Chaque couche est immédiatement photopolymérisée à des vitesses de l'ordre de 1 000 à 1 500 m/min, ce qui constitue une performance !

Adhésifs et revêtements antiadhérents

On retrouve aussi la photopolymérisation dans trois applications du domaine des adhésifs : adhésifs autocollants (PSA pour « pressure sensitive adhesive »), adhésifs de lamination (ils permettent de laminer un film sur un substrat ; l'adhésif liquide, appliqué entre les deux éléments, est photopolymérisé par irradiation à travers le film) et revêtements antiadhérents du type support d'étiquettes autoadhésives.

Conclusion

Gain de productivité et contraintes environnementales stimulent la créativité des industriels, ouvrant sans cesse de nouvelles applications aux technologies basées sur la photopolymérisation. Des axes majeurs de développement concernent aujourd'hui le prélaquage des tôles et le « top coat » automobile comme nous l'avons vu, mais aussi la mise au point de systèmes photoréticulables hybrides (on combine la photopolymérisation radicalaire et la photopolymérisation cationique dans le but de contourner les problèmes d'inhibition superficielle de la polymérisation par l'oxygène ou l'humidité), de formulations photoréticulables aqueuses (on applique une dispersion aqueuse d'oligomères photopolymérisables sur le substrat, on évapore l'eau puis on polymérise le film sec), de poudres photoréticulables (on applique un oligomère photopolymérisable pulvérulent à température ambiante, on le porte à 90-100 °C afin qu'il fonde et s'étale sur le substrat, puis on l'irradie pour induire la photopolymérisation)... Si les 400 ou 500 monomères/oligomères de base permettant de formuler des systèmes polymérisant ou réticulant sous rayonnement ne permettent pas d'atteindre les performances voulues, les chimistes prendront le relais en créant de nouvelles molécules qui permettront de pousser plus avant les possibilités de cette technologie. Peut-être que la lecture de cet article suscitera en vous des idées et que demain vous serez, vous aussi, l'utilisateur d'une technologie mettant en œuvre la photopolymérisation.



Henri Strub

est directeur scientifique des divisions résines de Total, dont la filiale Sartomer est un des leaders mondiaux dans la production de résines photoréticulables. Il a déjà publié dans nos colonnes un article intitulé « Applications industrielles de la polymérisation photoinduite » (février 2000).

* Sartomer Cray Valley, Centre de Recherche de l'Oise, Parc technologique Alata, rue Jacques Taffanel, BP 22, 60550 Verneuil en Halatte.
Courriel : henri.strub@crayvalley.com

If you can think it, we can support it. UV/EB technology for what's next.



For manufacturing excellence, you need the best. Innovation demands it.

Our in-depth UV/EB expertise and high-performance specialty chemicals will help you reach your toughest formulating challenges. Now, you can take on any job – flexible adhesives...weatherable coatings...hard coats...any high-tech application that demands superior processing and performance.

Our portfolio of monomers and oligomers supports our position as a leading global supplier of innovative specialty chemicals. If you have a unique need, our team will customize a solution.



With nine manufacturing sites in the Americas, Europe and Asia, you can count on Sartomer to deliver consistent, high-quality products to meet your production requirements.

Our proactive compliance with the REACH legislation guarantees a continued supply of the products you need.

Turn your high-tech vision into reality today.

Contact Sartomer : www.sartomer.com



©2008 Sartomer Company, Inc.