



Étude bibliographique

.....

Etude bibliographique

1 . Les encres photopolymérisables (ou encres UV)

Une encre peut être définie comme étant une dispersion de pigments ou de colorants dans un véhicule constitué de diluants et de polymères.

Les évolutions technologiques et plus particulièrement l'augmentation des vitesses des presses dans l'imprimerie ont entraîné ces dernières années l'apparition de nouvelles contraintes de productivité très sévères concernant les encres. De plus, la tendance actuelle est à la réduction des émissions de COV (Composés Organiques Volatiles) provenant majoritairement de l'utilisation des composés dérivés du pétrole. Les formulations ont donc dû être adaptées à ces contraintes de respect de l'environnement mais aussi de productivité, ainsi qu'aux différents modes d'impression et de séchage.

1 . 1 . Principe du séchage UV

La technologie du séchage ultra-violet (UV) s'est développée industriellement dans les années 1970 pour les industries graphiques et plus particulièrement pour l'impression offset des plastiques et supports métalliques [Thompson , 1998]. Les seuls photoamorces disponibles étaient alors les éthers de benzoïne. Puis, cette technique s'est développée car elle permettait de gagner en productivité et de nouveaux amorces ont alors été synthétisés [Bodnar et Eduardo, 1999]. Actuellement, ce type de séchage est utilisé pour toutes les formes d'impression.

Le séchage UV peut être défini comme la conversion chimique d'un système fluide en un film solide sous l'effet du rayonnement ultraviolet. Dans le cas des encres UV, c'est le véhicule qui polymérise ou réticule, permettant ainsi le séchage de l'encre comme le montre la figure I.1. Cette polymérisation peut être de type radicalaire ou cationique selon la nature des composants du véhicule de l'encre. Le mécanisme sera de type radicalaire si le système est basé sur des monomères acryliques, tandis qu'il sera de nature cationique si les monomères sont de type époxy, styrénique ou éther vinylique. Lors de l'irradiation, le photoamorceur est décomposé en radicaux libres, en cations ou en acide fort selon sa nature, qui amorcent alors une réaction en chaîne permettant la polymérisation du véhicule de l'encre.

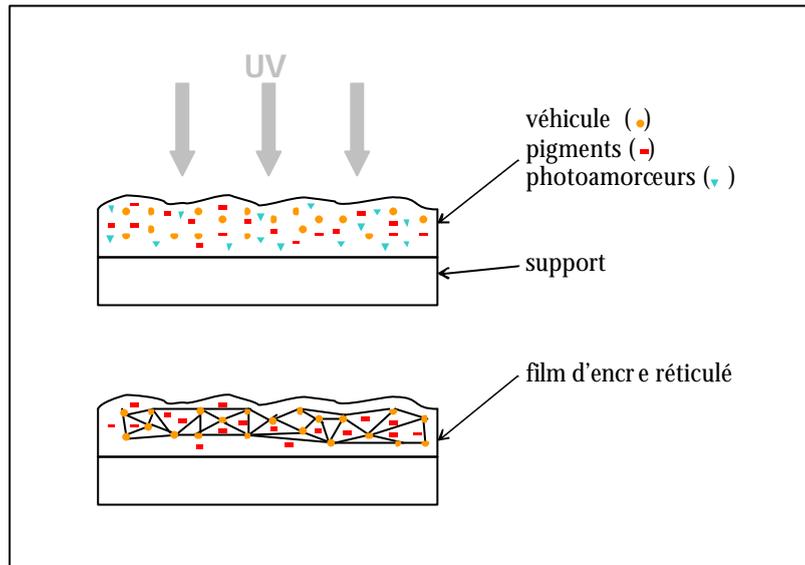


Figure I.1: Schématisation du séchage UV d'un film d'encre.

La polymérisation d'une encre ou d'un vernis UV est fortement influencée par plusieurs facteurs [Holman et Oldring, 1991] :

- la présence d'oxygène de l'air : l'oxygène piège une partie des radicaux libres formés lors de l'amorçage et ralentit alors la polymérisation radicalaire, c'est pourquoi des sècheurs UV sous balayage d'azote sont en cours de développement ou parfois déjà utilisés ;
- un contact métal/métal déclenche l'amorçage de la polymérisation par extraction de cations métalliques qui déclenchent la réaction de décomposition des photoamorceurs. On peut trouver ce type de contact dans l'encrier (pression du segment d'encrier sur le rouleau encreur) ;
- une élévation de température peut provoquer un début de polymérisation de l'encre ou du vernis. De même, de basses températures peuvent provoquer des microséparations de phase de l'encre et donc un séchage non homogène. Il faut donc stocker les encres et vernis à température contrôlée.

Les avantages de ce type de séchage sont nombreux. Sa rapidité, sa rentabilité, la qualité et la résistance du film d'encre séché ainsi que l'absence d'émissions de COV en font une alternative privilégiée aux encres à solvants [Bodnar et Eduardo, 1999].

1 . 2 . Formulation des encres UV

Les encres UV sont constituées de trois sous-ensembles :

- une matière colorante (le plus souvent des pigments),
- un véhicule constitué de diluants réactifs (ou monomères) et de prépolymères (qui jouent le rôle de résines),
- des additifs,
- des photoamorceurs.

Dans le cas des encres UV, la nature chimique du véhicule diffère de celui des encres conventionnelles car il contient des prépolymères, des diluants réactifs ainsi qu'un ou plusieurs photoamorceurs, indispensables pour déclencher la polymérisation. La nature de ces composés définit le type de polymérisation (radicalaire ou cationique) qui aura lieu pendant le séchage.

Plus précisément, les composants d'une encre UV sont donc [Thompson, 1998 ; Holman et Oldring, 1991 ; Leach *et al.*, 1993 ; Prudent, 2001]:

- les pigments (~15 à 20% en masse)

Les pigments sont généralement les mêmes que ceux utilisés dans les encres conventionnelles. Ce sont des composés cristallins d'origine organique de taille inférieure au micromètre. Dans le cas des encres UV, ils doivent être relativement transparents aux UV dans les zones d'absorption des photoamorceurs. Pour cette raison les pigments foncés et le dioxyde de titane posent des problèmes de séchage. De plus, ils doivent être bien mouillés par le véhicule, développer de bonnes propriétés d'écoulement et être exempts de traces de métaux pour éviter toute polymérisation de l'encre pendant son stockage.

- les photoamorceurs (< 10% en masse)

On utilise généralement un mélange de différents photoamorceurs afin de mieux absorber le rayonnement UV. Les plus utilisés actuellement sont les cétones aromatiques dans le cas de la polymérisation radicalaire et les sels d'onium dans le cas de la polymérisation cationique. Ces composés conduisent à la formation de radicaux libres si la polymérisation est de type radicalaire ou à des cations et acides protiques forts si elle est de type cationique. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, on met souvent les photoamorceurs en excès pour pallier la présence d'oxygène de l'air qui inhibe l'amorçage radicalaire et on peut même leur adjoindre une amine

synergiste ou un photosensibilisateur pour augmenter l'absorption du rayonnement UV et accélérer leur décomposition.

- les macromonomères ou prépolymères (~30% en masse)

Les prépolymères jouent le rôle de résine car ils ont un poids moléculaire élevé (>500 g.mol⁻¹). Ils confèrent au film d'encre ses propriétés mécaniques, de résistance chimique ou d'adhésion sur le support. Ils sont parfois couplés avec des résines inertes afin d'optimiser ces propriétés. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, ils sont le plus souvent de nature acryliques, tandis que dans le cas d'un mécanisme cationique, ce sont majoritairement des oxiranes ou des éthers vinyliques. Certains sont illustrés sur la figure I.2 .

- les monomères ou diluants réactifs (~25% en masse)

Les diluants réactifs constituent le « solvant » du véhicule car ils ont des poids moléculaires faibles (<500 g.mol⁻¹). Ils jouent le rôle de plastifiant en permettant de réguler la viscosité du véhicule. Il s'agit le plus souvent d'un mélange de monomères mono- et multifonctionnels qui vont copolymériser avec les prépolymères et ainsi accélérer la réticulation du film d'encre.

- les additifs (<10% en masse) [Oestreich, 2002]

Les additifs utilisés sont les mêmes que dans les encres traditionnelles : stabilisants pour éviter la prise en masse de l'encre durant le stockage, antioxydants pour éviter la formation d'une pellicule à la surface de l'encre durant le stockage, plastifiants pour donner de la souplesse au film d'encre ou encore tensio-actifs, agents glissants ou antimousse s'il s'agit d'une encre liquide.

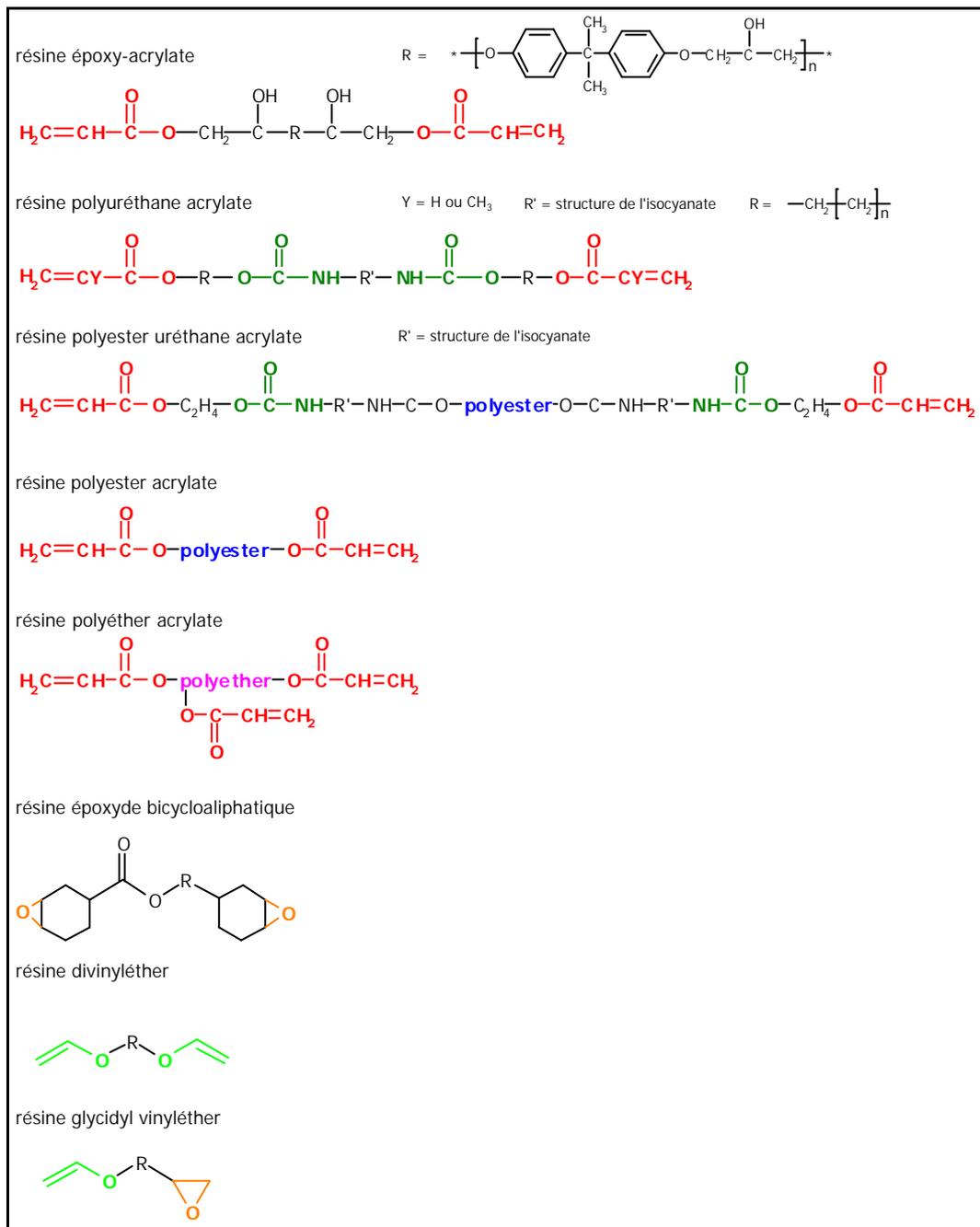


Figure I.2 : Différents types de prépolymères utilisés dans les encres UV.

1.3 . Avantages et limitations des encres UV

Un gros avantage des encres UV est écologique. Étant donné qu'aucun solvant n'est utilisé, les émissions de composés organiques volatils (COV) sont nulles si la polymérisation est complète.

D'un point de vue industriel, l'utilisation de telles encres permet d'augmenter radicalement la productivité car le temps de séchage est fortement réduit (moins d'une seconde) par rapport aux

encres séchant par évaporation des solvants contenus dans le véhicule par exemple, et la consommation d'énergie est beaucoup plus faible.

De plus, on peut atteindre un degré de réticulation du véhicule élevé. La valeur ajoutée du produit est donc augmentée car les caractéristiques physiques du film d'encre sont améliorées : degré de brillant plus élevé, meilleure résistance chimique, mais aussi meilleure résistance à l'abrasion et aux rayures et odeur résiduelle plus faible qu'avec des encres conventionnelles [Laksin et Chatterjee, 2000]. Ce type d'encre permet aussi d'imprimer des supports sensibles à la chaleur étant donné que la photopolymérisation ne génère que peu de chaleur.

Cependant, ces encres possèdent aussi des inconvénients. Les systèmes fortement pigmentés sont difficiles à sécher par cette voie car les pigments absorbent une partie du rayonnement UV. De même, les rayonnements UV ne pénètrent pas plus que de quelques micromètres en profondeur donc le séchage de films épais est plus difficile [Randell, 1987 ; Randell, 1991]. D'un point de vue économique, leur coût et celui des équipements nécessaires au séchage sont autant d'obstacles à leur développement. De plus, certaines précautions d'utilisation sont parfois nécessaires car les acrylates souvent présents dans le véhicule de ces encres (cas d'un séchage par voie radicalaire) peuvent être irritants ou allergisants.

1 . 4 . Les encres végétales

Depuis les années 1970 et suite au premier choc pétrolier, les encres végétales n'ont cessé de se développer car elles sont formulées à base de matériaux renouvelables, qui sont une alternative à l'utilisation de produits issus de la chimie pétrolière [Randell, 1987 ; Randell, 1991 ; Meerschaut, 1995 ; Erhan et Bagby, 1992]. De plus, elles n'émettent pas de composés organiques volatils (COV) et ne contiennent pas de molécules polycycliques aromatiques (PCA). Leur développement a surtout été constaté dans les encres pour l'impression coldset des journaux où elles jouent le rôle de diluant. Dans les années 1990, l'utilisation de ces huiles s'est développée dans l'impression offset à feuilles conventionnelle puis pour l'impression offset sans mouillage. Ces encres pour lesquelles on exploite la siccativité des huiles végétales peuvent contenir jusqu'à 70% d'huile [Lanet, 1997]. On peut aussi trouver ces huiles dans les encres séchant par évaporation des solvants contenus dans le véhicule mais sous forme d'esters méthyliques et non de triglycérides.

Actuellement, aucune encre UV à base d'huiles végétales n'est officiellement commercialisée. Cependant, la société Cognis, fabricant de produits chimiques et notamment d'huiles végétales modifiées, commercialise sous le nom de Photomer® 3005 une résine époxy acrylate à base d'huile de soja destinée à être insérée dans des formulations réticulant sous UV [Cognis, 2005] mais aucun fabricant d'encre UV ne revendique encore des encres UV à base d'huile végétale.

Si les encres végétales possèdent surtout des avantages écologiques, elles permettent aussi d'accroître la qualité du produit final [Emeriau, 1989 ; Sirost, 1997]. En effet, leurs propriétés d'imprimabilité sont bonnes et elles permettent d'obtenir une meilleure résistance au frottement, une meilleure intensité des couleurs, un rendu plus net grâce à un élargissement du point de trame moindre et surtout moins de maculage car le séchage du film d'encre est complet.

Cependant, ces encres ont un coût de revient plus élevé. On trouve une différence de 2 à 10% pour les encres de couleur tandis que pour les encres noires, très peu chères à la base, le prix peut être augmenté de 50%. Ces pourcentages ne sont qu'indicatifs car ils fluctuent beaucoup en fonction des variations du cours des matières premières. De plus, ces encres ne sont pas utilisables pour des impressions sur papier couché car leur viscosité élevée gêne leur pénétration dans les pores du papier [Halvorsen, 1992].

2 . Les huiles végétales

2 . 1 . Nature chimique des huiles végétales

Les huiles végétales sont un mélange d'esters triglycérides d'acides gras saturés ou insaturés que l'on peut représenter comme sur la figure I.3.

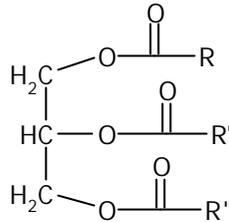


Figure I.3: Formule générale d'un triglycéride d'acides gras

Les groupements R, R' et R'' représentent ici les longues chaînes aliphatiques des acides gras. Elles contiennent 18 atomes de carbone chacune et ne sont pas forcément identiques. Ces chaînes peuvent être saturées ou contenir des doubles liaisons, conjuguées ou non, selon le type d'acide gras contenu dans l'huile considérée (cf figure I.4) [Karleskind, 1992].

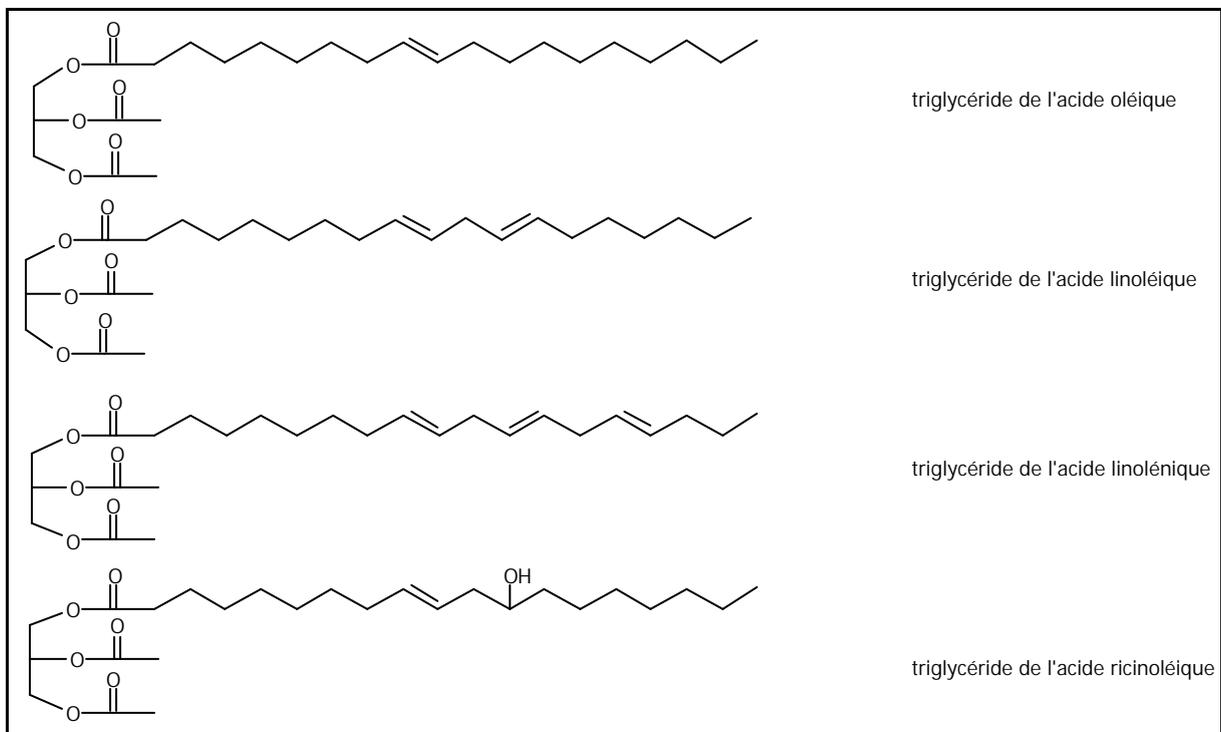


Figure I.4: Structures chimiques des triglycérides d'acides gras les plus fréquents dans les huiles végétales utilisées dans les encres.

Ainsi, la différence entre la plupart des huiles végétales se fait au niveau du nombre de doubles liaisons et de leur éventuelle conjugaison. Ces deux paramètres influencent fortement la siccativité de ces huiles et donc leur tendance à polymériser. On peut aussi les différencier par la présence de groupements chimiques réactifs tels que des hydroxyles ou encore des oxiranes comme c'est le cas dans l'huile de ricin ou l'huile de vernonia.

2 . 2 . Siccativité des huiles végétales

La siccativité des huiles végétales est une indication sur leur aptitude à sécher en présence de l'oxygène de l'air. Cette propriété est due à la présence d'insaturations contenues dans les chaînes aliphatiques des acides gras qui composent l'huile. En présence de l'oxygène de l'air, les doubles liaisons induisent une polymérisation radicalaire (figure I.5) et donc le séchage du matériau. Etant donné que les trois chaînes d'acides gras ne sont pas forcément identiques, celle qui est en proportion majoritaire donne ses caractéristiques siccatives à l'huile.

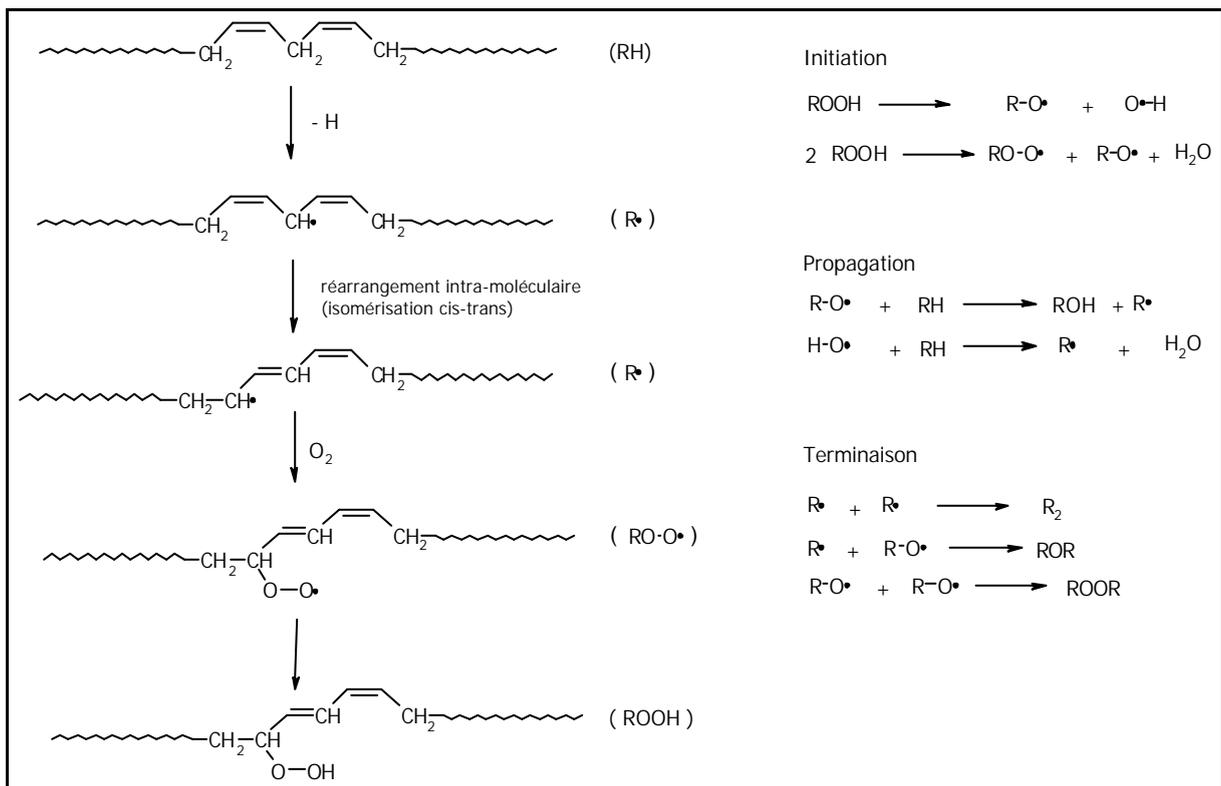


Figure I.5 : Mécanisme de base de l'oxydo-polymérisation.

Ainsi, on classe les huiles en trois catégories suivant leur vitesse de séchage : siccatives, semi-siccatives ou non siccatives. Ces catégories sont définies selon leur indice d'iode [Karleskind,

1992] qui est en fait le nombre de grammes d'iode fixés par cent grammes d'huile. Cet indice est révélateur du nombre d'insaturations contenues dans les triglycérides de l'huile.

Les trois catégories d'huiles et leur indice d'iode respectif sont présentés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Classement des huiles végétales en fonction de leur indice d'iode.

Type d'huile	Indice d'iode
Siccative	150 à 170
Semi-siccative	110 à 150
Non-siccative	0 à 110

Toutefois, l'indice d'iode doit être complété par la position des doubles liaisons et leur conjugaison afin de caractériser correctement la siccativité d'une huile.

On peut citer l'huile de lin comme l'huile siccative la plus couramment utilisée. Elle est produite en Europe, au Canada, en Argentine et en Inde. Brute, elle contient des impuretés telles que des acides gras libres ou des tanins. Il est donc nécessaire de la raffiner avant de l'utiliser industriellement. Sa composition en acides gras est donnée dans le tableau I.2. Le principal acide gras de l'huile de lin est donc l'acide linoléique qui contient trois doubles liaisons comme le montre la figure I.4. Ceci explique le fait que cette huile soit siccative et qu'elle ait un indice d'iode supérieur à 175 [Karleskind, 1992].

L'huile semi-siccative la plus courante est l'huile de soja, mais l'huile de tournesol est aussi parfois utilisée. L'huile de soja possède un indice d'iode d'environ 130 et est composée principalement de triglycérides d'acides linoléique et oléique comme le montre le tableau I.2. Elle est employée dans les alkydes de polyester utilisés dans les encres destinées à l'impression sur métal à cause de ses propriétés de rétention de la couleur [Karleskind, 1992]. Les huiles végétales semi-siccatives en général peuvent être utilisées dans les encres d'imprimeries afin de modifier les résines alkydes ou de remplacer des diluants d'origine pétrolière.

Les huiles non siccatives ne peuvent être employées en tant que telles dans des liants car elles sont inaptes au séchage à l'air libre. Dans cette catégorie, on trouve les huiles minérales, qui sont en fait des mélanges hétérogènes d'hydrocarbures, et des huiles végétales telles que l'huile de ricin.

Ce type d'huile est le plus souvent utilisé comme liant dans les encres "coldset" pour l'impression des journaux qui sèchent par infiltration du véhicule de l'encre dans le support ou bien comme solvant ou diluant pour les résines des encres "quickset", c'est à dire qui se solidifient par combinaison de deux modes de séchage : l'infiltration du véhicule de l'encre dans le support et l'oxydo-polymérisation du film d'encre. Actuellement, en raison des pressions écologiques, les huiles minérales tendent à être remplacées par des produits de substitution comme les huiles végétales par exemple et leur utilisation est très réglementée. L'huile de ricin, produite au Brésil et en Chine, a la particularité de comporter des groupements hydroxyles (-OH). En effet, elle est composée en majorité d'acide ricinoléique (figure I.4) comme le montre le tableau I.2. L'acide ricinoléique ne contient qu'une double liaison par chaîne d'acide gras. Ceci correspond bien avec son indice d'iode situé entre 80 et 90.

Table I.2 : Composition en acides gras de quelques huiles courantes.

Type d'acide gras :	linoléique	linoléique	oléique	saturés	ricinoléique
Huile de lin	50 à 71%	12 à 24%	10 à 22%	< 10%	-
Huile de soja	4 à 10%	50 à 62%	17 à 26%	8 à 15%	-
Huile de ricin	< 1%	3 à 4%	3%	2%	89 à 90%

2 . 3 . État de l'art sur les fonctionnalisations d'huiles végétales

Les huiles végétales possèdent plusieurs sites réactifs dans leur structure. On peut noter la réactivité des insaturations, des groupements réactifs tels que des hydroxyles ou des époxydes, du groupe ester et du carbone en alpha de celui-ci. Bien que de nombreuses modifications chimiques existent [Biermann *et al.*, 2000 ; Khot *et al.*, 2001], nous nous sommes plutôt intéressés aux réactions concernant les insaturations, les hydroxyles ou les époxydes. Certaines de ces fonctionnalisations sont décrites ci-dessous.

2 . 3 . 1 . Réactions sur les insaturations

Parmi les réactions mettant en jeu des huiles végétales insaturées, nous nous sommes intéressés à la styrénation et l'époxydation, qui sont représentées sur la figure I.6.

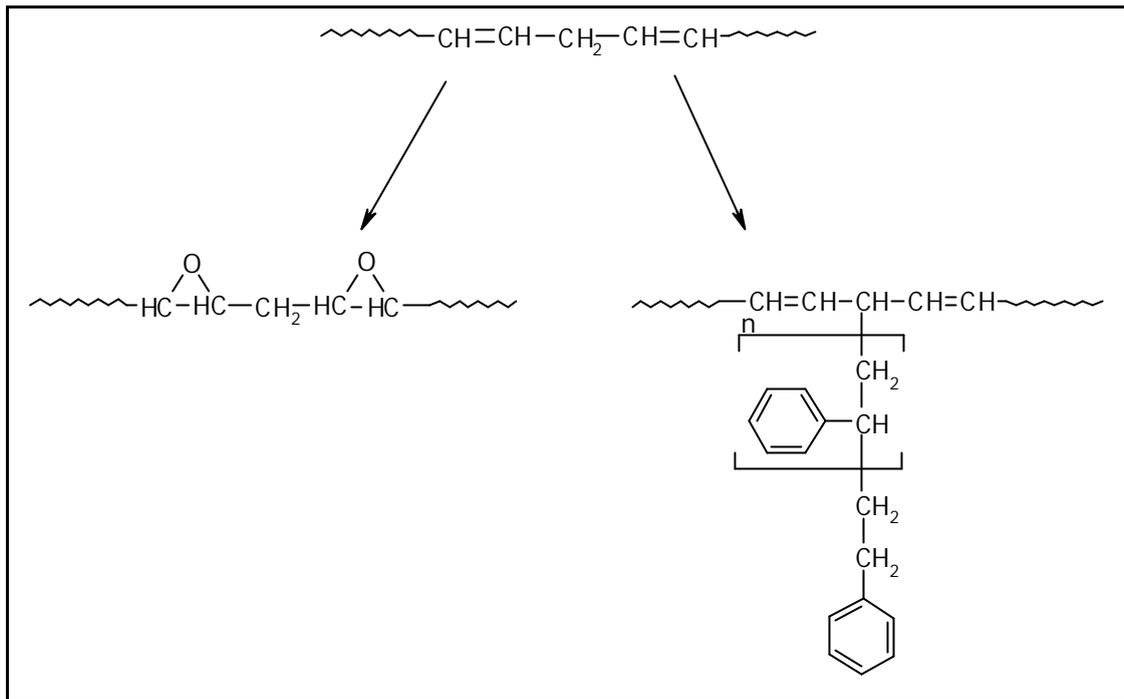


Figure I.6 : Styrenation et époxydation des insaturations des acides gras.

Deux principales méthodes d'époxydation (figure I.7) sont utilisées dans le cas des huiles végétales, utilisant soit des peracides, soit du peroxyde d'hydrogène. L'utilisation des peracides est la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie. La réaction d'époxydation [Guthrie *et al.*, 2000 ; Chen *et al.*, 2002 ; Petrovic *et al.*, 2002] doit se dérouler en solution pour éviter les réactions secondaires. De plus, elle nécessite, pour arriver à des rendements corrects, un bon contrôle des paramètres car si le pH devient acide ou si la température dépasse 60°C, les cycles époxydes peuvent réagir avec le peracide et s'ouvrir en groupements hydroxyle d'une part et acétoxy d'autre part.

L'époxydation avec le peroxyde d'hydrogène [Adam *et al.*, 1989 ; Crivello et Narayan, 1992 ; Chakrapani et Crivello, 1998 ; Pagès-Xatart-Parès *et al.*, 1999] est moins contraignante au niveau du pH, de la température et de l'utilisation de solvants et ne donne pas lieu à des réactions secondaires. Cependant, elle nécessite l'emploi d'un catalyseur à transfert de phase afin d'obtenir de bons rendements [Venturello et D'Alosio, 1988].

Une troisième méthode possible consiste à utiliser des dioxiranes [Chen *et al.*, 2002], mais cette méthode est moins répandue pour les huiles végétales car la réaction est très sensible au pH, à la stoechiométrie et à la vitesse d'ajout des réactifs dans le milieu.

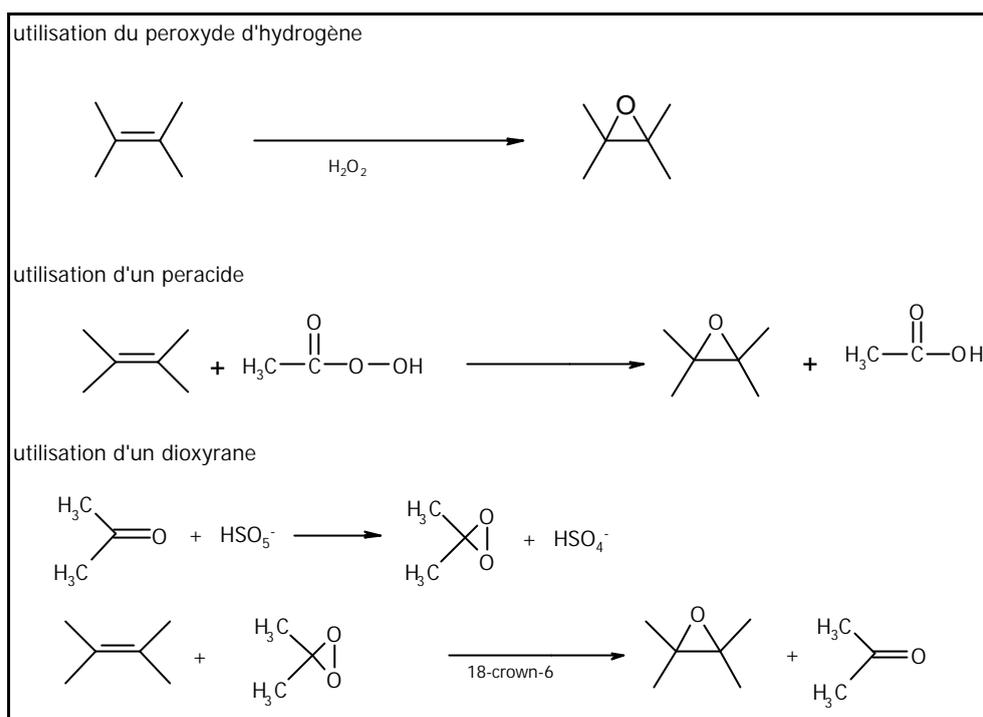


Figure I.7 : Méthodes d'époxydation des huiles végétales.

Yagci *et al.* ont développé la styrénation des huiles végétales insaturées [Kabasakal, 1995 ; Güner *et al.*, 1998 ; Gultekin *et al.*, 2000 ; Güner *et al.*, 2000]. Cette modification consiste en un greffage de polystyrène sur les chaînes des acides gras de l'huile insaturée (figure I.8). La styrénation permet d'insérer 30 à 40% de motifs styréniques dans des résines alkydes.

Deux méthodes sont décrites :

- La méthode classique consiste à créer des radicaux sur les carbones allyliques grâce à la décomposition thermique d'un amorceur comme le peroxyde de benzoyle puis à greffer une première molécule de styrène sur ces radicaux. Ensuite l'homopolymérisation du styrène permet d'obtenir un greffon polystyrène sur les chaînes d'acides gras.
- La seconde méthode, aussi appelée « méthode des macromonomères », est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, on réalise une transestérification entre l'huile concernée et le glycérol ou l'huile de ricin pour obtenir un mélange de glycérides possédant des groupements hydroxyles. Ensuite, on fait réagir ce mélange avec l'acide acrylique puis on déclenche l'ouverture radicalaire de la double liaison acrylique sur laquelle le styrène va homopolymériser.

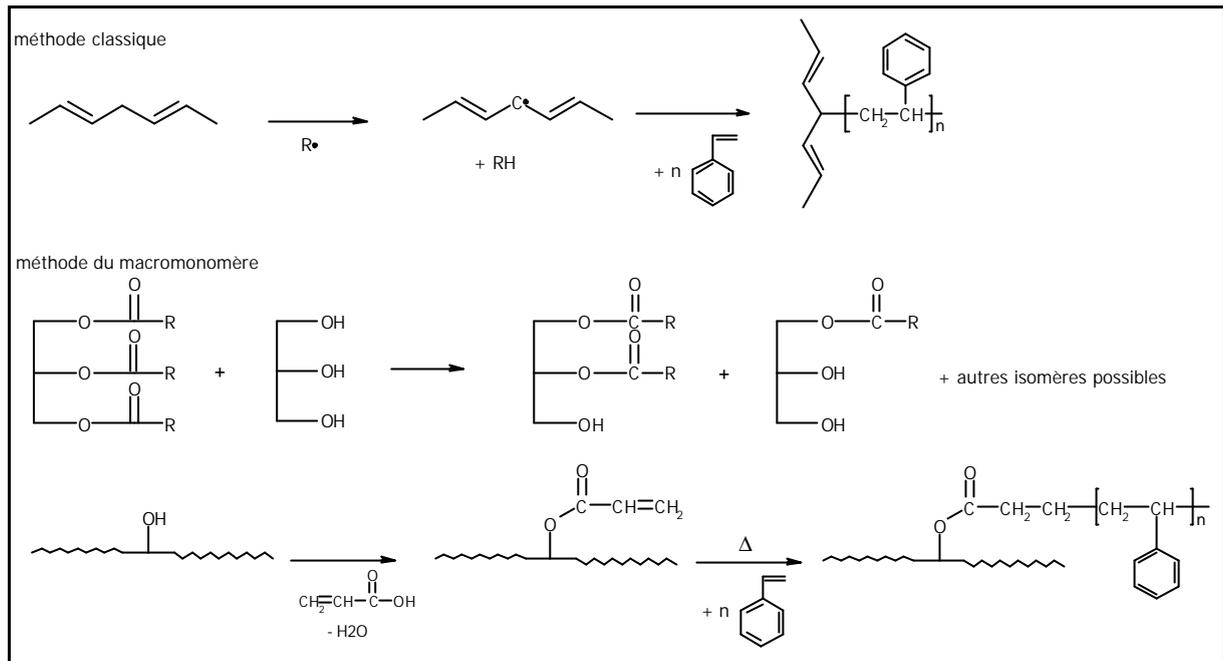


Figure I.8 : Méthodes de styrénation des huiles végétales.

Parmi les autres réactions possibles sur les insaturations des huiles végétales, on peut citer l'hydroxyméthylation [Eren et Küseföglu, 2004], et l'hydroformylation [Guo *et al.*, 2002] qui permettent d'introduire respectivement des groupements hydroxyles et aldéhydes sur les chaînes d'acides gras.

2 . 3 . 2 . Réactions sur les groupements hydroxyles

La présence de groupements hydroxyles sur les chaînes d'acides gras des huiles végétales rend possible de nombreux types de modifications chimiques. Certaines d'entre elles, la déshydratation, la transestérification et l'acétoacétylation, sont représentées sur la figure I.9.

La déshydratation [Thames *et al.*, 1997 ; Thames *et al.*, 1995] est très utilisée industriellement pour produire des huiles siccatives destinées aux peintures et revêtements de surface. La déshydratation est réalisée à haute température (250°C environ) en utilisant un catalyseur tel que le bisulfate de sodium. Grâce à ce traitement, on augmente la quantité d'insaturations des acides gras et donc le pouvoir d'oxydo-polymérisation de l'huile.

L'acétoacétylation [Trevino, 2002] des groupements hydroxyles est réalisée avec un bon rendement de greffage par réaction avec l'acétoacétate de *t*-butyle (figure I.9).

La transestérification [Schuchardt *et al.*, 1998 ; Srivastava et Prasad, 2002 ; Otera, 2003]. Ainsi, les esters d'acides gras peuvent être employés comme tensioactifs pour les savons, comme émulsifiants pour l'alimentation, comme agents dispersants ou encore dans les carburants biologiques. La réaction peut être catalysée par plusieurs biais : catalyse acide, basique, hétérogène ou enzymatique.

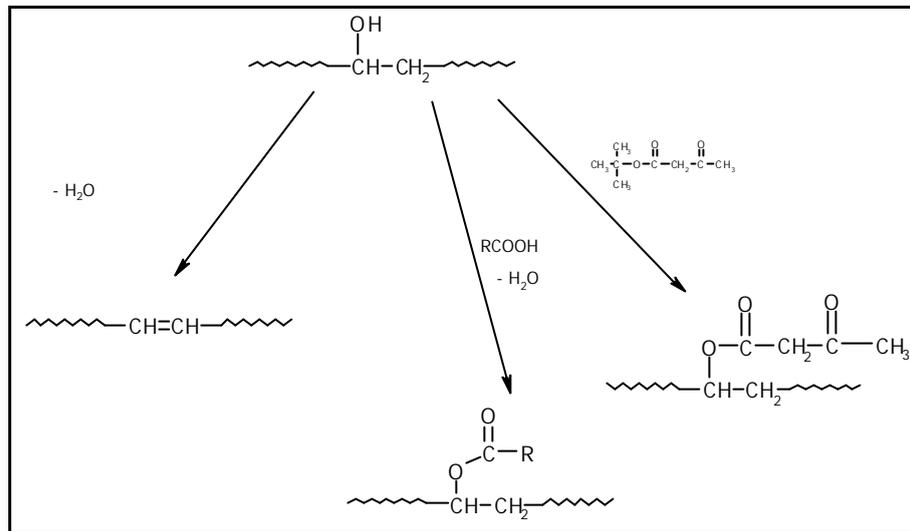


Figure I.9 : Réactions possibles sur les groupes hydroxyles des triglycérides.

2 . 3 . 3 . Réactions sur les groupements oxiranes

Nous nous sommes aussi intéressé aux groupements oxiranes. Les cycles époxydes sont des groupements assez réactifs à cause de la tension du cycle à trois atomes que l'on peut ouvrir facilement. Dans tous les greffages évoqués dans la littérature le principe est toujours le même. Le cycle époxyde s'ouvre formant d'une part un groupement hydroxyle et d'autre part un groupement correspondant au réactif utilisé. Quelques réactions possibles sont illustrées sur la figure I.10.

Si on utilise un composé bromé pour le greffage en présence d'acide acrylique, on peut polymériser le matériau et améliorer ses propriétés ignifuges [Guo *et al.*, 2000].

On peut aussi former des groupements hydroxyles et méthoxy par réaction avec le méthanol [Zlatanovic *et al.*, 2004]. On obtient ainsi une huile pouvant jouer le rôle de polyol pouvant réagir lors de polycondensations et être utilisée dans la fabrication de mousses polyuréthanes.

Dans le cas où l'on utilise l'acide acrylique, on greffe des groupements acrylates pouvant réagir ultérieurement lors de polymérisations radicalaires et former des films plastiques [Guo *et al.*, 2000].

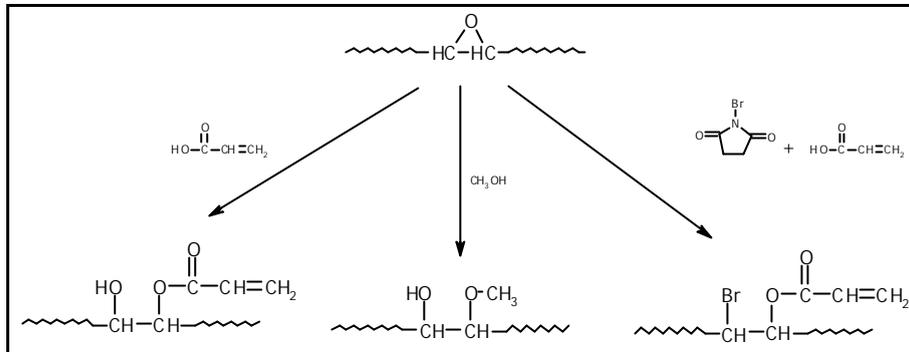


Figure I.10 : Réactions possibles dur les groupements époxydes présents dans les acide gras.

3. Notions de photopolymérisation

3 . 1 . Principe de base

Une réaction de photopolymérisation est, par définition, une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Une fois la réaction amorcée, le monomère fluide est alors transformé en un solide. Si ce monomère est plurifonctionnel ($f > 2$), on obtient un réseau tridimensionnel réticulé. Afin d'amorcer la réaction, on ajoute un ou plusieurs photoamorceurs à la formulation. Ensuite, les étapes de la réaction sont les mêmes que pour une polymérisation conventionnelle : propagation, puis terminaison comme le montre le schéma simplifié de ce mécanisme radicalaire sur la figure I.11 qui ne tient pas compte des réactions de transfert.

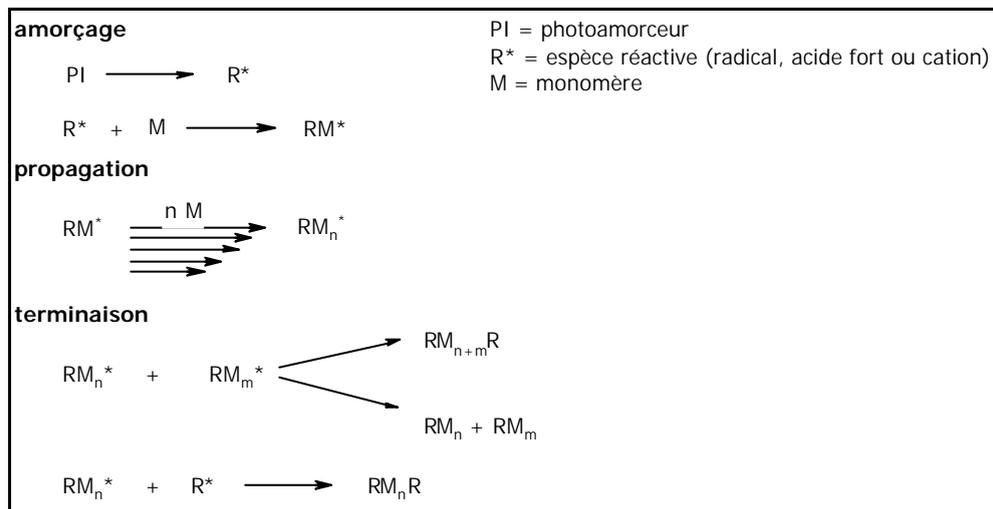


Figure I.11 : Représentation schématique des différentes étapes de photopolymérisation radicalaire (transferts omis).

Ces systèmes sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme le séchage des adhésifs, des encres d'imprimerie, des résines dentaires et des revêtements protecteurs ou encore la fabrication de plaques d'impression ou de circuits imprimés en microélectronique [Randell, 1987 ; Decker, 1996 ; Dickens *et al.*, 2003]. La rapidité du séchage, l'absence de solvant dans les formulations, la faible consommation d'énergie et la possibilité de choisir avec précision les zones que l'on veut insoler sont ses principaux avantages. De plus, on peut adapter les propriétés finales du matériau en choisissant le monomère parmi la large gamme développée depuis le début des années 1930 [Roffey, 1997].

3 . 2 . Mécanismes réactionnels

On distingue deux principaux mécanismes de photopolymérisation : radicalaire ou cationique.

3 . 2 . 1 . Polymérisation radicalaire

La photopolymérisation radicalaire est la plus répandue. Dans le cas particulier des encres UV, il s'agit de 90% du marché. Elle concerne les molécules comportant des insaturations vinyliques tels que les acrylates, les méthacrylates ou les polyesters insaturés. Les acrylates sont parmi les monomères les plus réactifs polymérisant par voie radicalaire selon le mécanisme décrit en figure I.12 [Decker, 1996]. Le gros inconvénient de ce mécanisme est que la polymérisation est inhibée par l'oxygène de l'air qui capte les radicaux libres et les empêche donc d'amorcer la polymérisation [Decker, 1996 ; Tüdös et Földes-Berezsnich, 1989 ; Studer *et al.*, 2003a ; Studer *et al.*, 2003b].

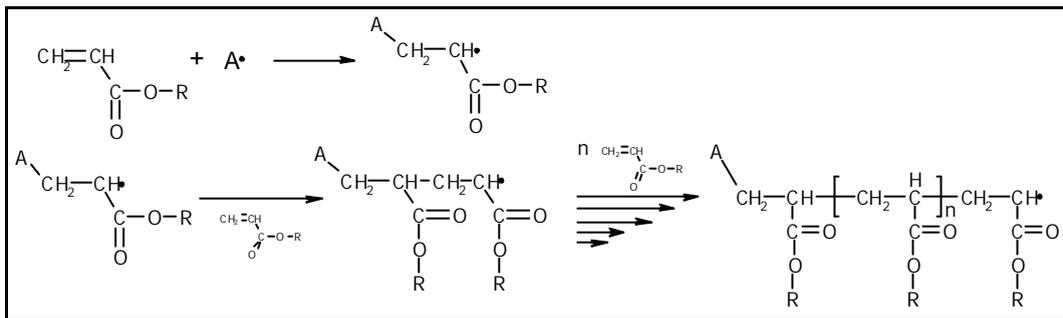


Figure I.12 : Mécanisme général de polymérisation radicalaire (transferts et terminaisons omis).

3 . 2 . 2 . Polymérisation cationique

La photopolymérisation cationique présente l'avantage de ne pas être sensible à l'oxygène de l'air. De plus lorsqu'on arrête l'irradiation, la polymérisation continue car la réaction de terminaison n'a lieu qu'en présence d'impuretés. De plus, ce type de polymérisation permet d'avoir une meilleure adhésion sur le support recouvert par la résine.

Les monomères concernés sont ici les époxydes et les éthers vinyliques dont les mécanismes de polymérisation sont représentés sur la figure I.13. Il faut aussi noter que la polymérisation cationique de éthers vinyliques est généralement plus rapide que celle des époxydes [Chappelow *et al.*, 2002 ; Crivello et Sangermano, 2001].

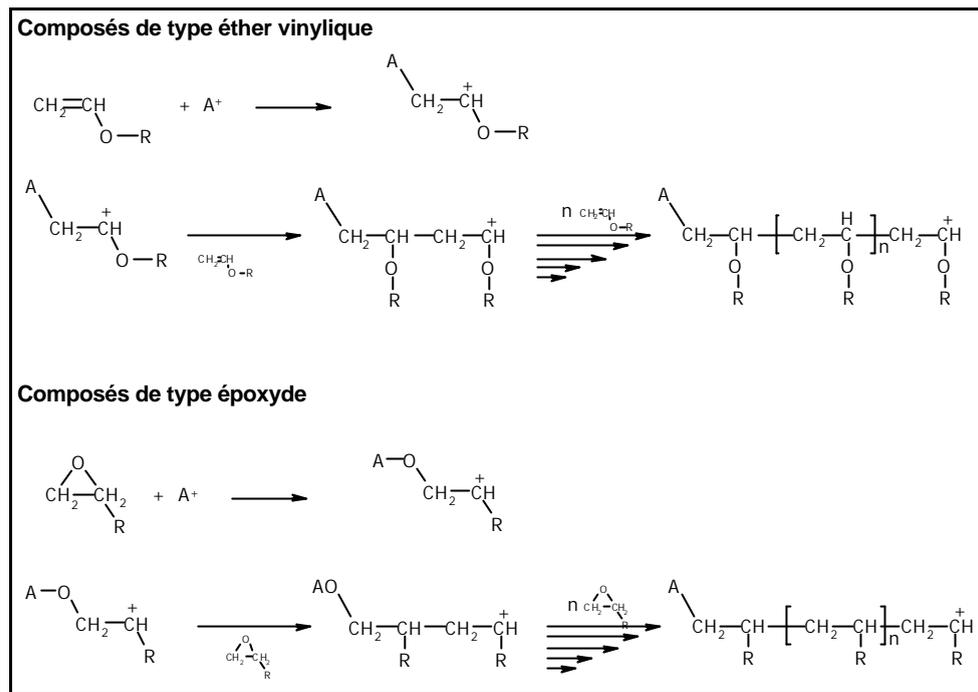


Figure I.13 : Mécanismes généraux de polymérisation cationique (transferts et terminaisons omis).

3.3. Photoamorceurs et photosensibilisateurs

Les photoamorceurs sont des molécules organiques, utilisées toutes seules ou en mélange, qui absorbent le rayonnement ultraviolet et forment des espèces réactives telles que des radicaux, des protons ou des cations. Ces espèces réactives vont déclencher la réaction de polymérisation des monomères. Les photosensibilisateurs, quant à eux, sont définis comme des molécules capables d'absorber la lumière et de transférer cette énergie à une autre molécule, en l'occurrence le photoamorceur.

Ces deux types de molécules doivent posséder certaines caractéristiques spécifiques à leur utilisation comme une bonne absorption dans le domaine de l'ultraviolet, une bonne solubilité dans les monomères qui seront utilisés pour la polymérisation, un bon rendement quantique de formation des espèces réactives et bien sûr un respect des contraintes de coût, de stockage et de toxicité.

La figure I.14 schématise la formation des différentes espèces réactives en fonction du mécanisme choisi et du système d'amorçage. En effet, chaque type de polymérisation, radicalaire ou cationique, nécessite un photoamorceur spécifique [Roffey, 1997 ; Horspool et Atrmesto, 1992 ; Allen, 1996].

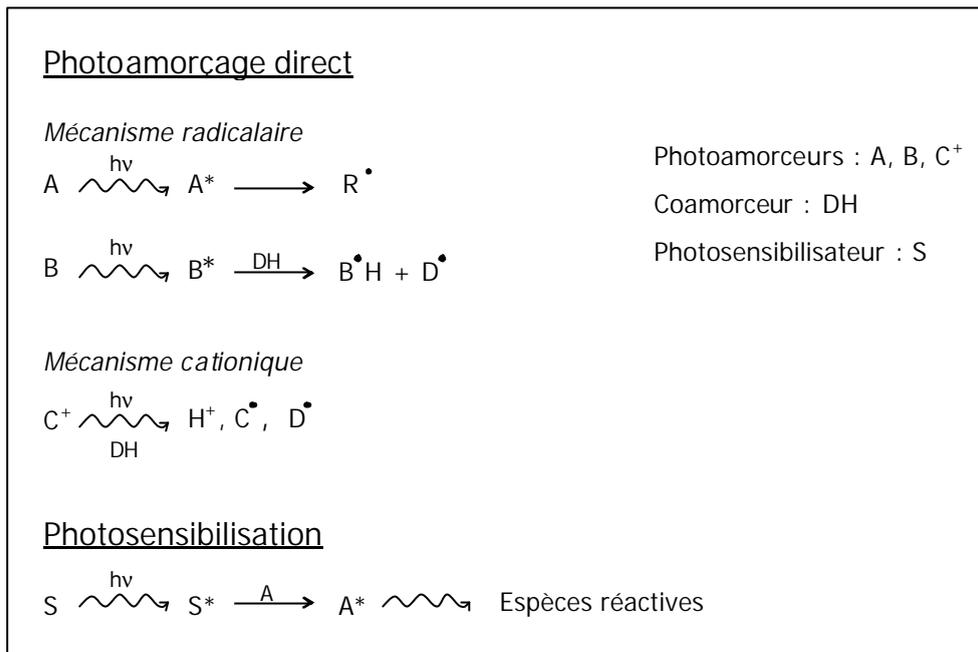


Figure I.14 : Différentes voies de formation des espèces réactives [Fouassier, 1995].

3.3.1. Photoamorçeurs

3.3.1.a. Pour l'amorçage radicalaire

On distingue deux types principaux de photoamorçeurs radicalaires en fonction de leur mode de décomposition. Quelques uns de ces amorçeurs sont représentés sur la figure I.15.

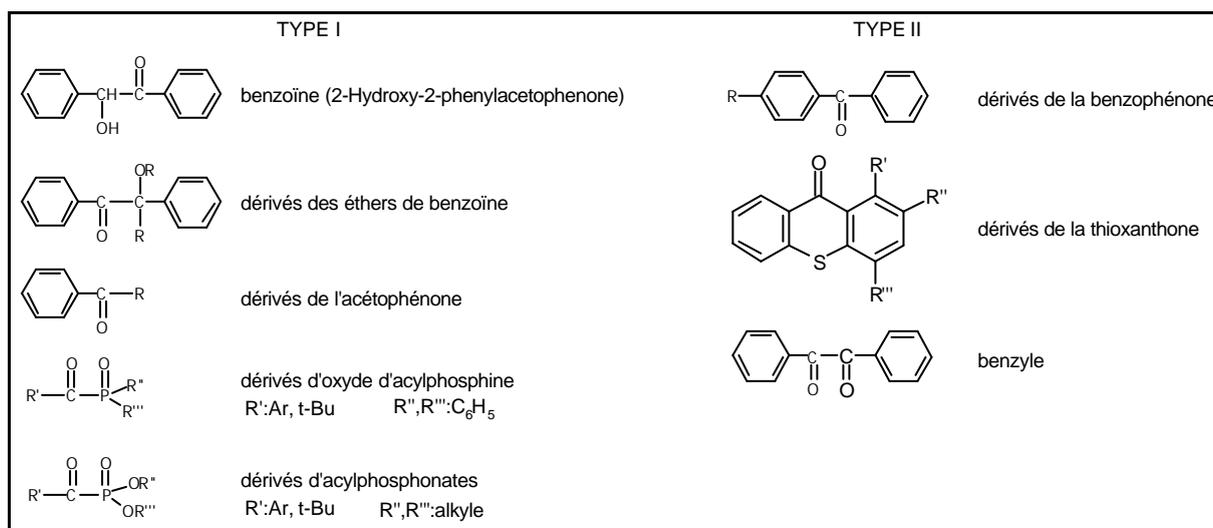


Figure I.15 : Différents amorçeurs pour la photopolymérisation radicalaire.

Les photoamorceurs de type I sont pour la plupart des dérivés de la benzoiné ou de l'acétophénone qui absorbent à des longueurs d'onde de 320-330 nm. Plus récemment, les dérivés d'oxyde d'acylphosphine et d'acylphosphonates ont été développés pour absorber les rayonnements UV à des longueurs d'onde plus élevées, vers 380 nm [Fouassier, 1995]. Les structures de ces composés sont représentées sur la figure I.15. La réaction de décomposition est une photofragmentation de type Norrish I conduisant à la formation d'un radical benzoyle et d'un radical alkyle. On observe une coupure homolytique d'une liaison intramoléculaire (figure I.16).

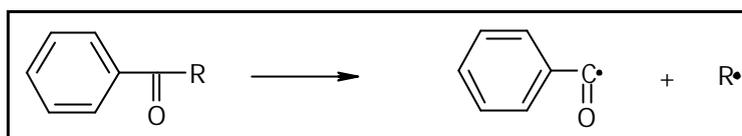


Figure I.16 : Étapes de formation de radicaux libres pour les photoamorceurs de type I.

Les photoamorceurs de type II génèrent des radicaux grâce à l'extraction d'un proton d'une espèce tierce présente dans le milieu. Dans les faits, le photoamorceur excité tend d'abord à former un complexe donneur-accepteur avec une espèce donneuse de proton présente dans le milieu [Fouassier, 1995 ; Horspool et Armesto, 1992]. Le complexe se désactive alors par transfert d'un proton de l'espèce donneuse vers le photoamorceur. Il y a alors formation de deux radicaux provenant chacun d'une des deux molécules associées comme le montre la figure I.17. La benzophénone, la thioxantone et leurs dérivés respectifs entrent dans cette deuxième catégorie d'amorceurs comme on le voit sur la figure I.15.

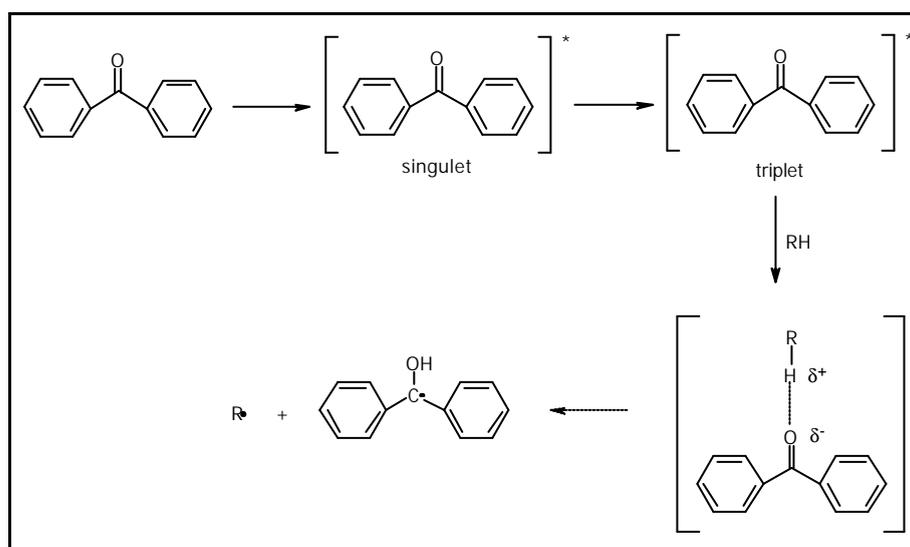


Figure I.17 : Photolyse d'un amorceur radicalaire de type II.

3.3.1.b. Pour l'amorçage cationique

Les photoamorceurs cationiques sont classés en deux principales catégories représentées sur la figure I.18 : les sels d'onium et les complexes organométalliques. On trouve aussi des structures du type iodure d'alkyle, des sels et des complexes inorganiques, des carbamates, des nitroesters insaturés ou encore des esters de nitrobenzyle mais toutes ces molécules sont beaucoup moins réactives que les deux premières.

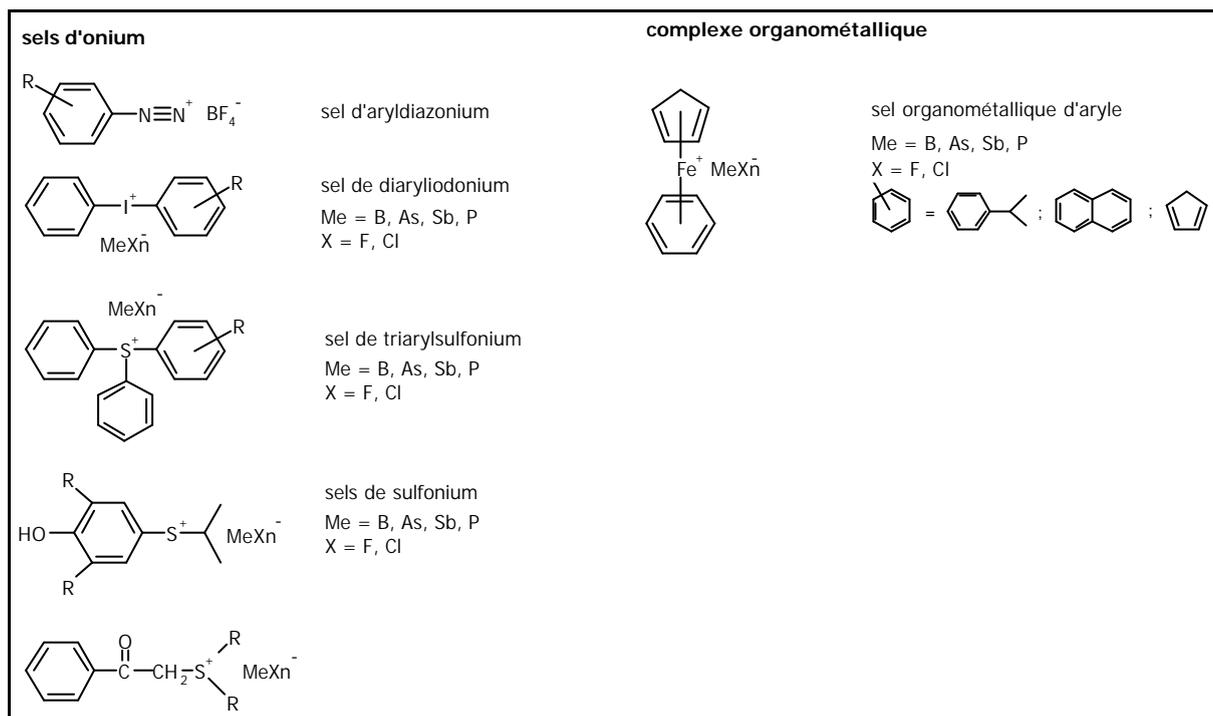


Figure I.18: Différents amorceurs pour la photopolymérisation cationique.

Les sels d'onium sont constitués d'un cation relié à plusieurs groupements aromatiques et d'un anion. La partie cationique absorbe le rayonnement ultraviolet donc sa photosensibilité doit être la plus grande possible. La partie anionique, quant à elle, détermine la force de l'acide formé lors de l'amorçage et par conséquent la vitesse d'amorçage de la polymérisation [Fouassier, 1995].

Les sels de diazonium génèrent un acide de Lewis quand on les expose aux rayonnements ultraviolets. Le mécanisme de leur décomposition est représenté sur la figure I.19. Leur utilisation est cependant restreinte car ils ne sont pas stables thermiquement [Roudet et Gandini, 1989] et leur photolyse produit de l'azote, source de bulles dans les matériaux réalisés avec ce type d'amorçage.

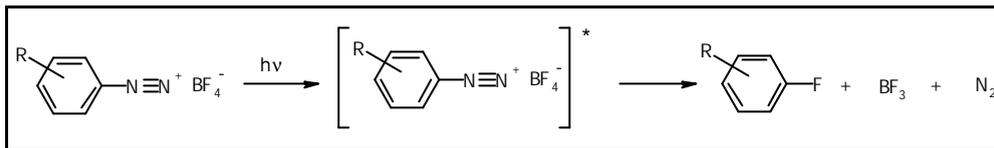


Figure I.19 : Décomposition d'un sel de diazonium.

Les sels d'onium les plus utilisés actuellement sont des sels de diaryliodonium ou de triarylsulfonium [Crivello, 1999]. Lors de leur photolyse, dont un exemple est donné en figure I.20, un radical aromatique ainsi qu'un cation aromatique radicalaire sont formés. Puis, le cation radical se stabilise avec l'aide d'un proton apporté par le solvant ou par des impuretés présentes dans le milieu et forme un acide de Brønstedt fort (noté HMtXn sur la figure I.20) et un radical. C'est cet acide fort qui va amorcer la polymérisation.

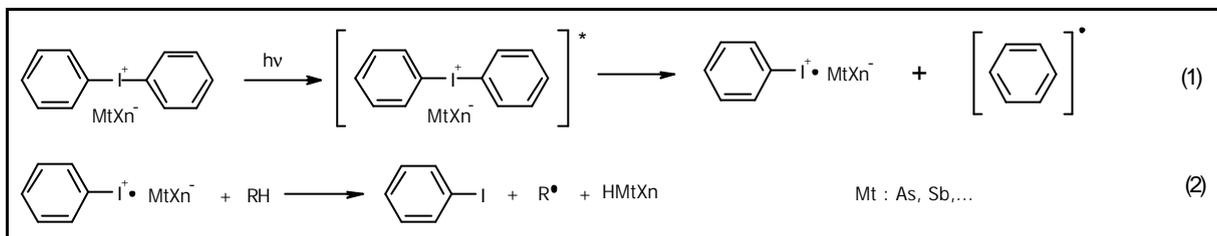


Figure I.20 : Photolyse d'un sel d'onium.

Les complexes organométalliques, et plus particulièrement les sels de ferrocenium, ont été récemment développés par la société Ciba-Geigy afin d'absorber à la fois les rayonnements ultraviolet et visible. Lors de leur photolyse, ils génèrent un acide de Lewis ferreux en perdant un ligand aromatique comme l'illustre la figure I.21. Ensuite, la coordination de cet acide avec trois groupements époxydes provoque l'ouverture d'un des cycles et donc amorce la polymérisation [Crivello, 1999 ; Fouassier, 1995].

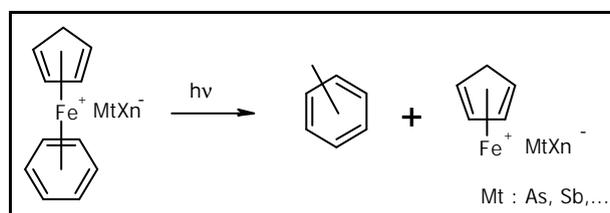


Figure I.21 : Photolyse d'un sel de ferrocenium.

3 . 3 . 2 . Photosensibilisateurs

Pour augmenter les performances d'absorption des photoamorceurs, des photosensibilisateurs sont couramment utilisés. Ce sont des molécules conjuguées qui absorbent des longueurs d'onde différentes de celles absorbées par le photoamorceur. La photosensibilisation consiste en un transfert d'énergie du sensibilisateur excité vers le photoamorceur comme on le voit sur la figure I.14. Ce dernier va passer à un état excité et former les espèces réactives.

En trouvant la bonne combinaison photoamorceur-photosensibilisateur [Allen, 1989], la fraction de lumière absorbée sera plus grande et le rendement de photolyse sera donc meilleur. C'est-à-dire qu'on aura une plus grande quantité d'espèces réactives disponibles et par conséquent l'amorçage de la polymérisation sera plus rapide.

Parmi les photosensibilisateurs, on peut citer l'anthracène, le pyrène, la phénothiazine, la cétone de Michler, les xanthones, les thioxanthones, la benzophénone, l'acétophénone, les dérivés de la carbazole, la fluorénone et l'anthraquinone [Nelson *et al.*, 1994 ; Gomurashvili et Crivello, 2001a ; Gomurashvili et Crivello, 2001b ; Crivello et Jiang, 2002]. Certains d'entre eux sont représentés sur la figure I.22.

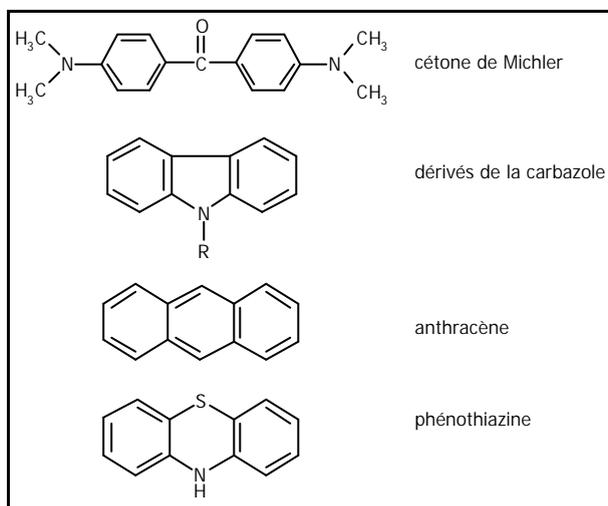


Figure I.22 : Différents photosensibilisateurs pour la photopolymérisation.