

**SARTOMER**

# **Applications Industrielles des Revêtements réticulés sous rayonnement - Vernis, Encres, Peintures -**

---

Juin 2010 Henri Strub



# Plan de l'Exposé

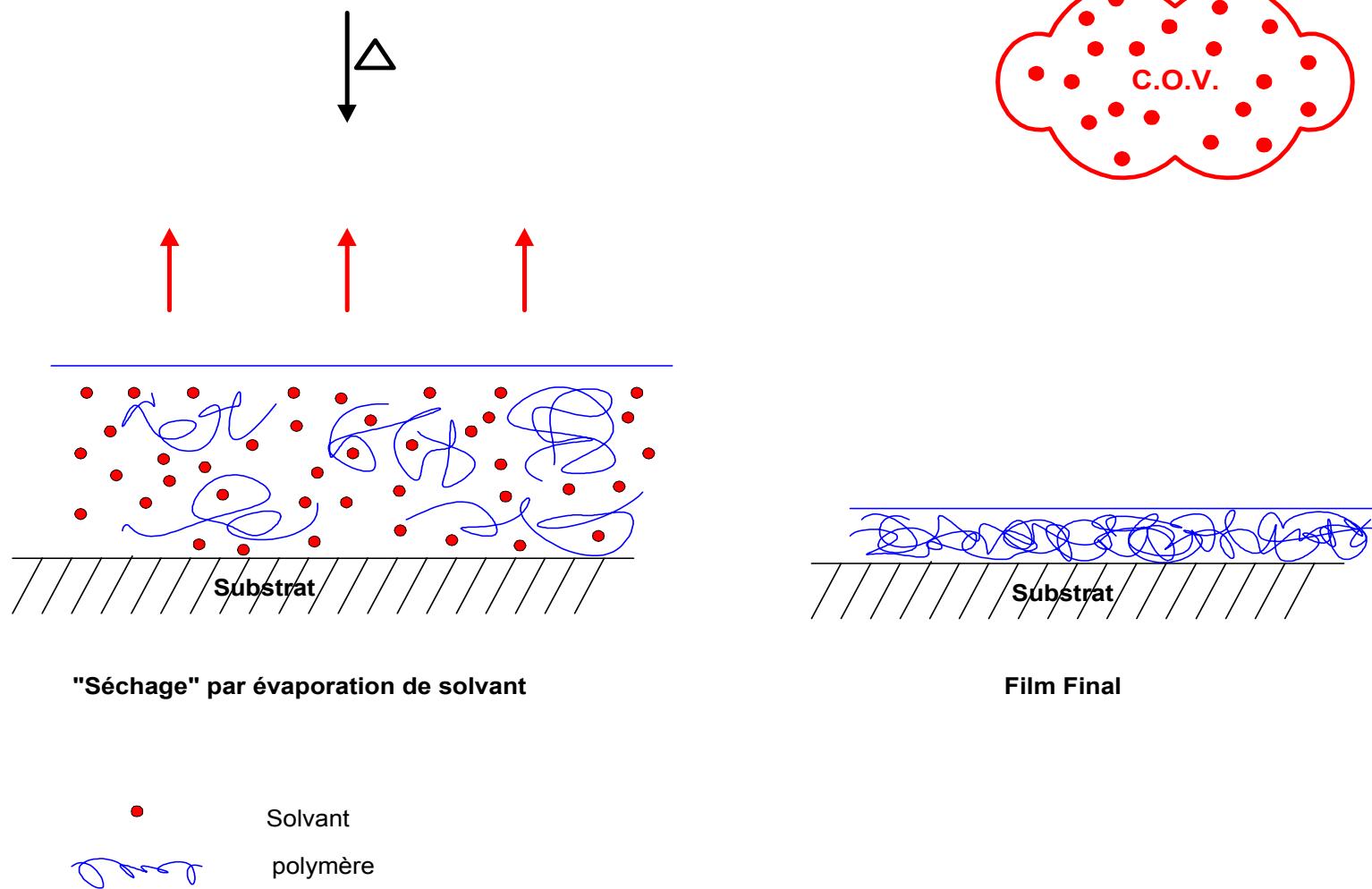
- ▶ Pourquoi des revêtements réticulant sous rayonnement ?
- ▶ La chimie impliquée
- ▶ Applications, historique des développements
- ▶ Perspectives et défis à relever

# Motivation

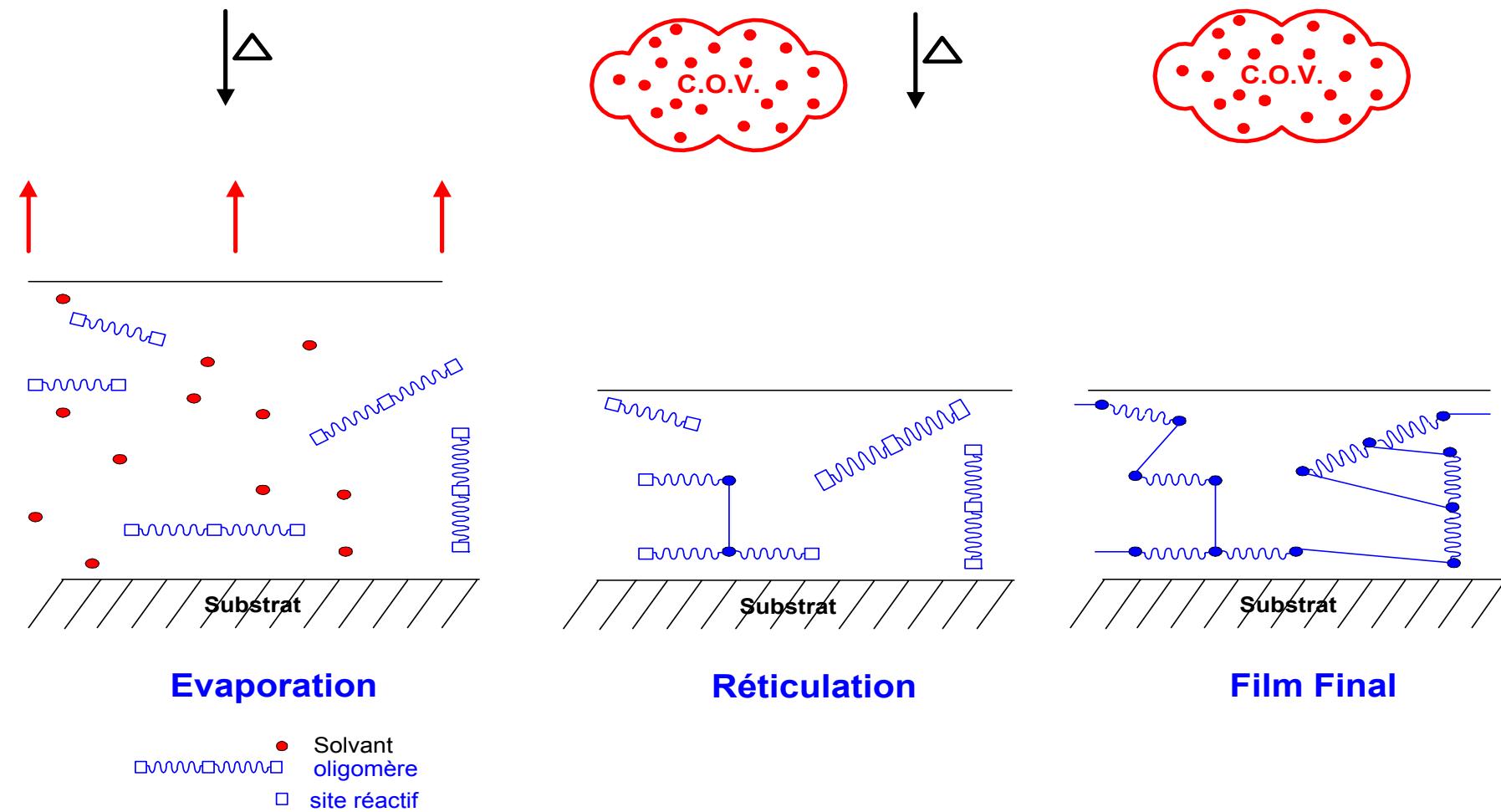
**Pourquoi utiliser des revêtements « à séchage » sous rayonnement ?**

- ▶ Ultra violet
- ▶ Lumière visible
- ▶ Balayage électronique (EB pour Electron Beam)

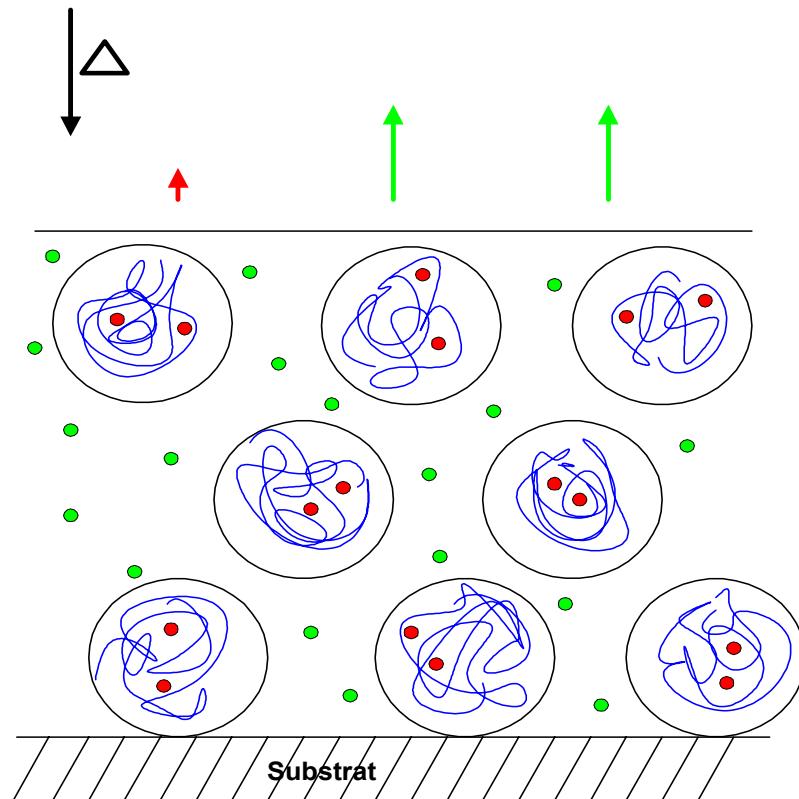
# Revêtement : polymères de haute masse moléculaire en solvant



# Revêtement : oligomère en solvant réticulant « in situ »

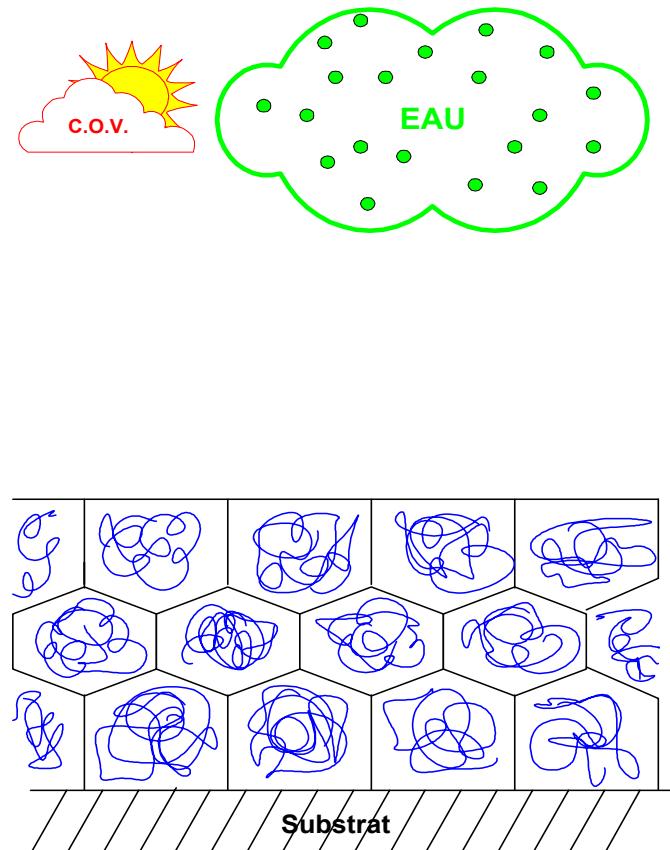


# Revêtement : Dispersion Aqueuse



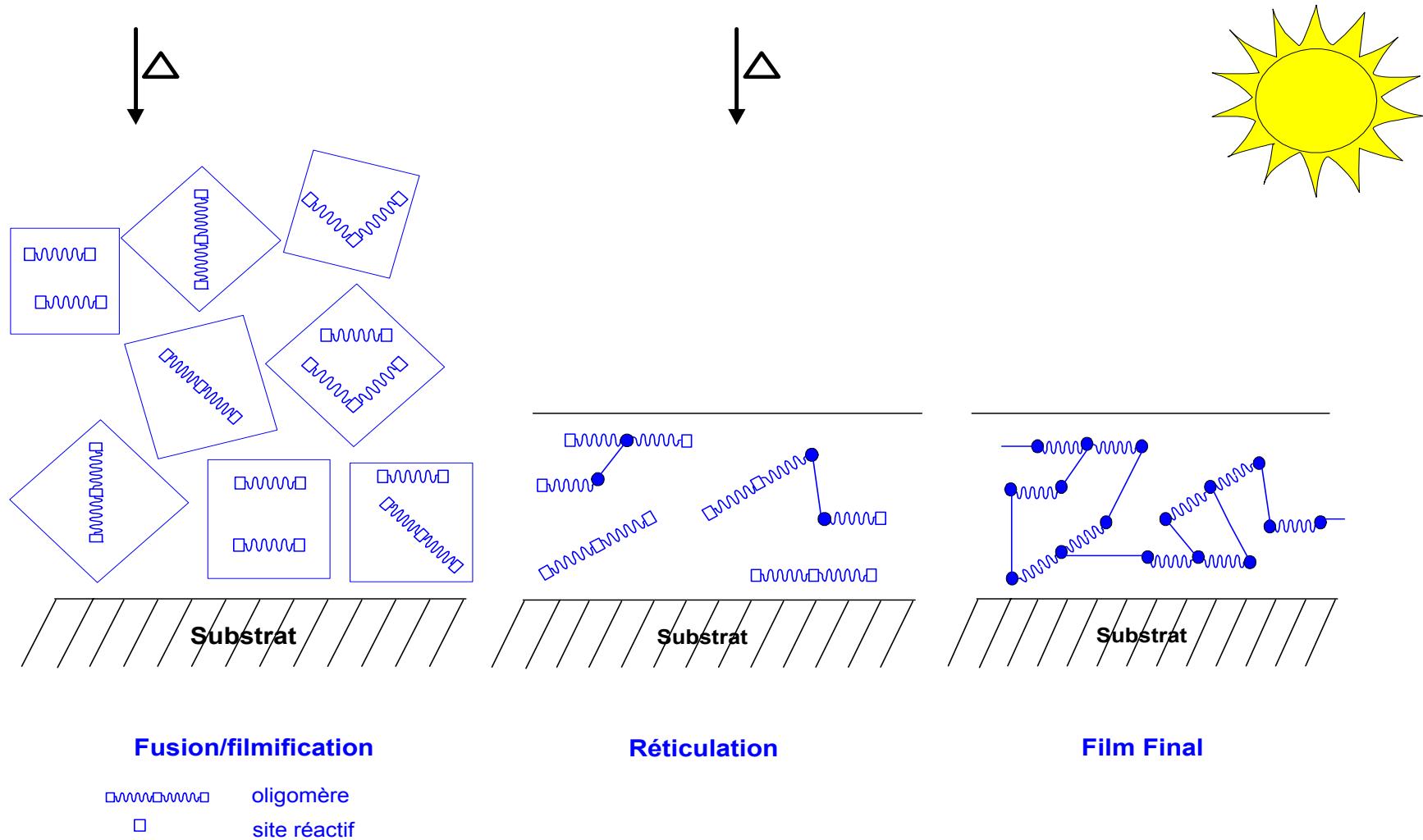
"Séchage" par évaporation / coalescence

● eau  
● agent de coalescence  
~~~~~ polymère

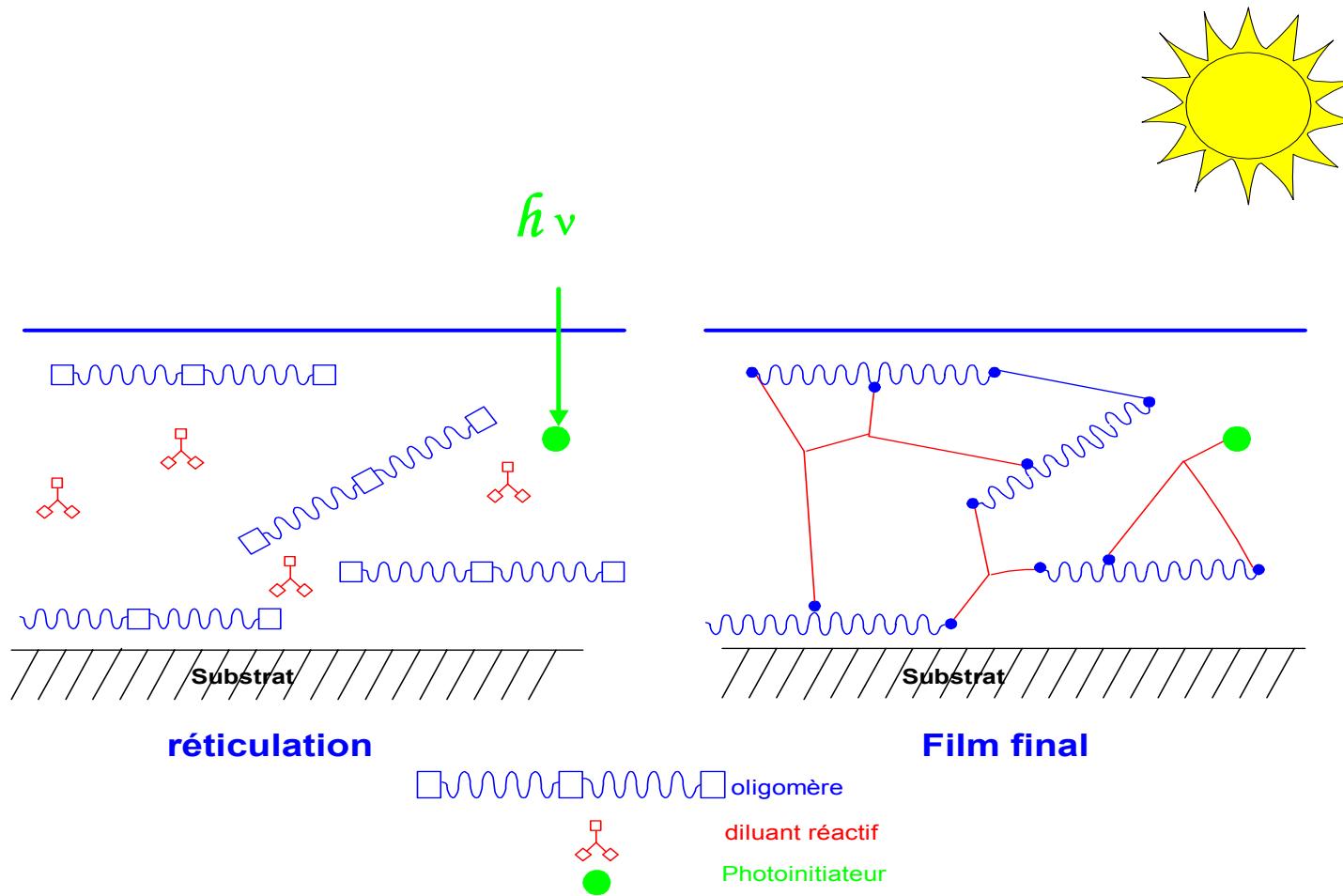


Film Final

## Revêtement : Poudres



# Revêtement : Photoreticulation « In Situ »



# Avantages motivant les professionnels de l'application des revêtements à passer aux technologies de réticulation sous rayonnement

## ► C'est une technologie dans laquelle les diluants inertes sont remplacés par des diluants réactifs donc :

- Pas d'énergie à fournir pour évaporer le diluant inerte (solvant organique ou eau)
- Pas de contribution du temps d'évaporation du diluant inerte au temps de cycle de séchage
- Pas d'émission de Composés Organiques Volatils (COV) dans l'atmosphère

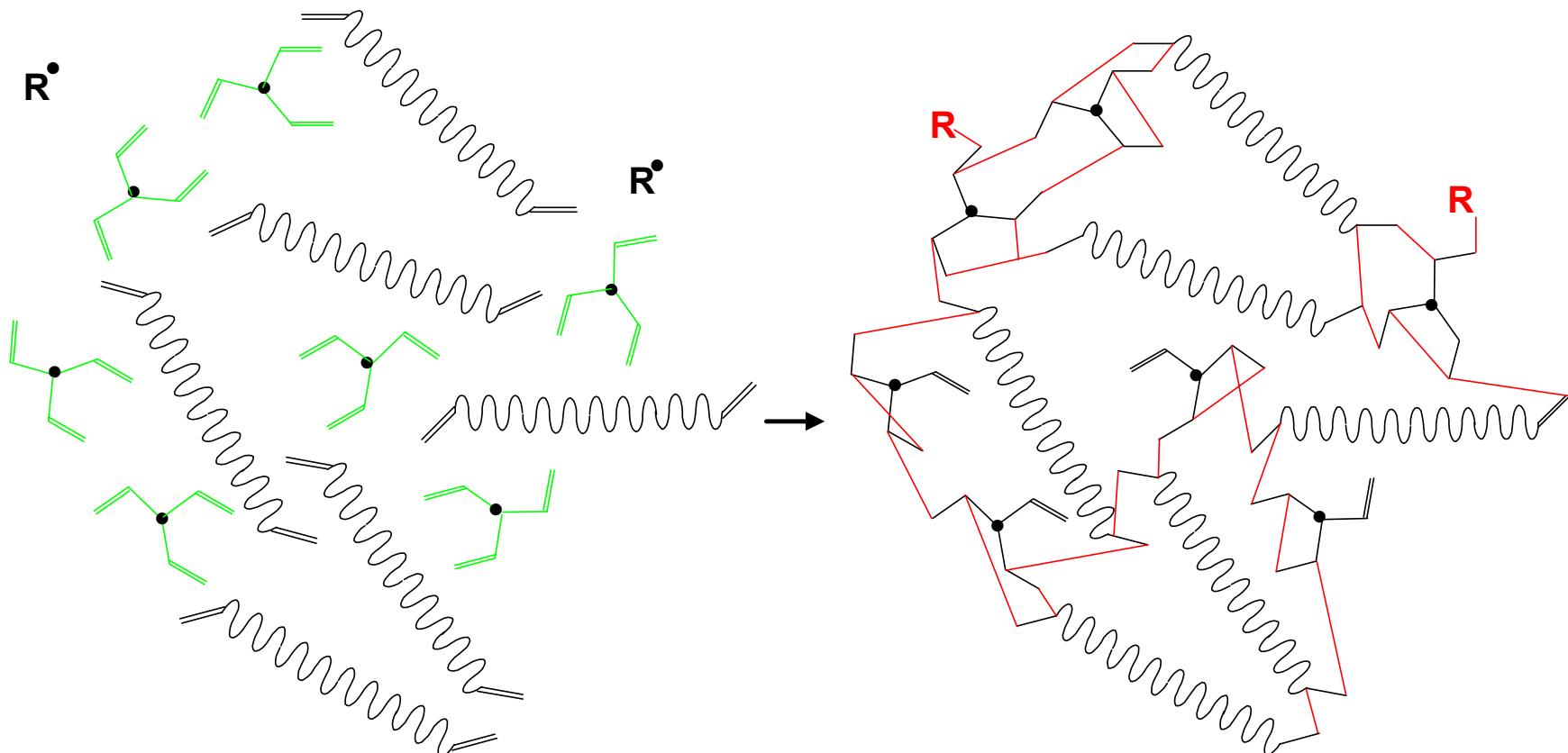
*Dans certains cas, lorsqu'une très faible viscosité est requise pour l'application (couches très minces, application au pistolet) on peut avoir recours à des diluants inertes.*

# Avantages motivant les professionnels de l'application des revêtements à passer aux technologies de réticulation sous rayonnement (suite)

- ▶ C'est une technologie pour laquelle la cinétique de réticulation est très rapide, souvent des fractions de seconde, permettant d'atteindre des vitesses de réticulation sur ligne en continu pouvant atteindre 1600 m/minute.
  - Productivité importante
  - Lignes continues compactes
- ▶ C'est une technologie « basse température » adaptée aux substrats thermo sensibles.
- ▶ Les formulations réticulant sous rayonnement sont monocomposantes

# Exemple : réticulation radicalaire d'un système composé d'un oligomère et d'un diluant réactif

Formulation d'un réseau tridimensionnel par réticulation radicalaire d'un oligomère insaturé difonctionnel dilué dans un diluant réactif insaturé trifonctionnel



La longueur anormalement importante de liaisons générées lors de la réticulation ne correspond pas à la réalité, on a en fait un effet de compactage d'où le "retrait" observé lors de la réticulation

## Conséquence de la réactivité élevée de la réticulation radicalaire

- ▶ Il faut générer des radicaux dans toute l'épaisseur du film, donc doser la quantité de photo amorceur de façon à ce que 50 % du rayonnement incident atteigne l'interface substrat/revêtement
- ▶ Pour une concentration en photo amorceur donnée la vitesse de réticulation sera contrôlée au premier ordre par l'intensité du rayonnement

# Quelles sont les chimies qui permettent ces performances ?

## ► Réticulation radicalaire

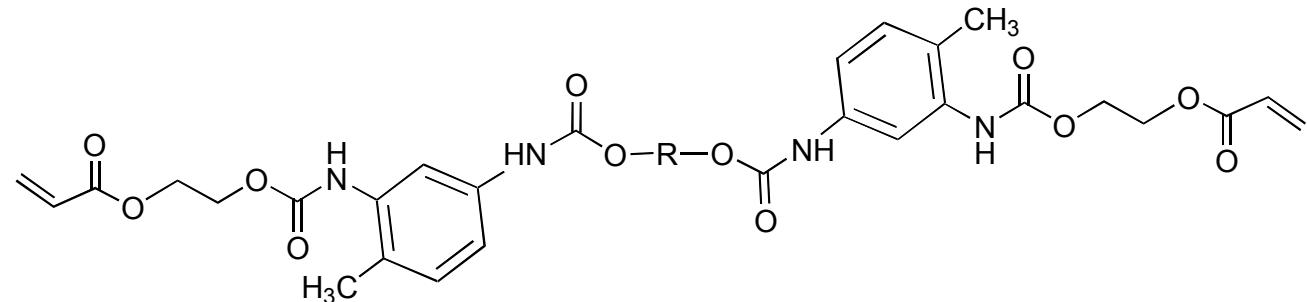
- Les acrylates, les méthacrylates
- Les polyesters insaturés (polyfumarates) dilués dans du styrène ou des vinyléthers ~ 20 % du marché.
- Les systèmes thiol/ène

## ► Réticulation cationique $\leq 1,5 \%$ du marché

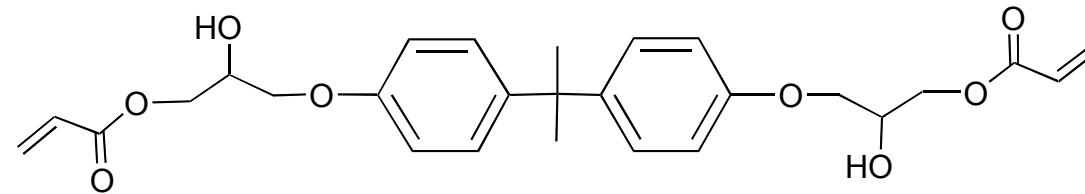
- Les époxy cycloaliphatiques
- Les éthers de glycidyle
- Les systèmes époxys/oxétanes
- Les vinyléthers

# Oligomères Acryliques

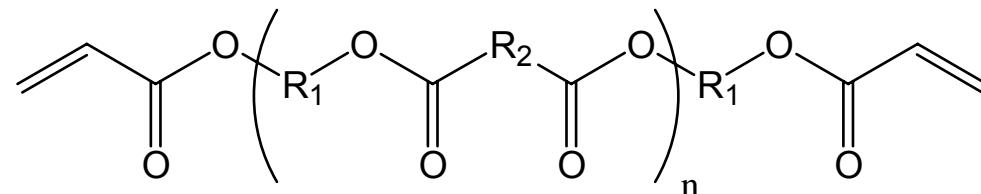
“Urethane acrylate”



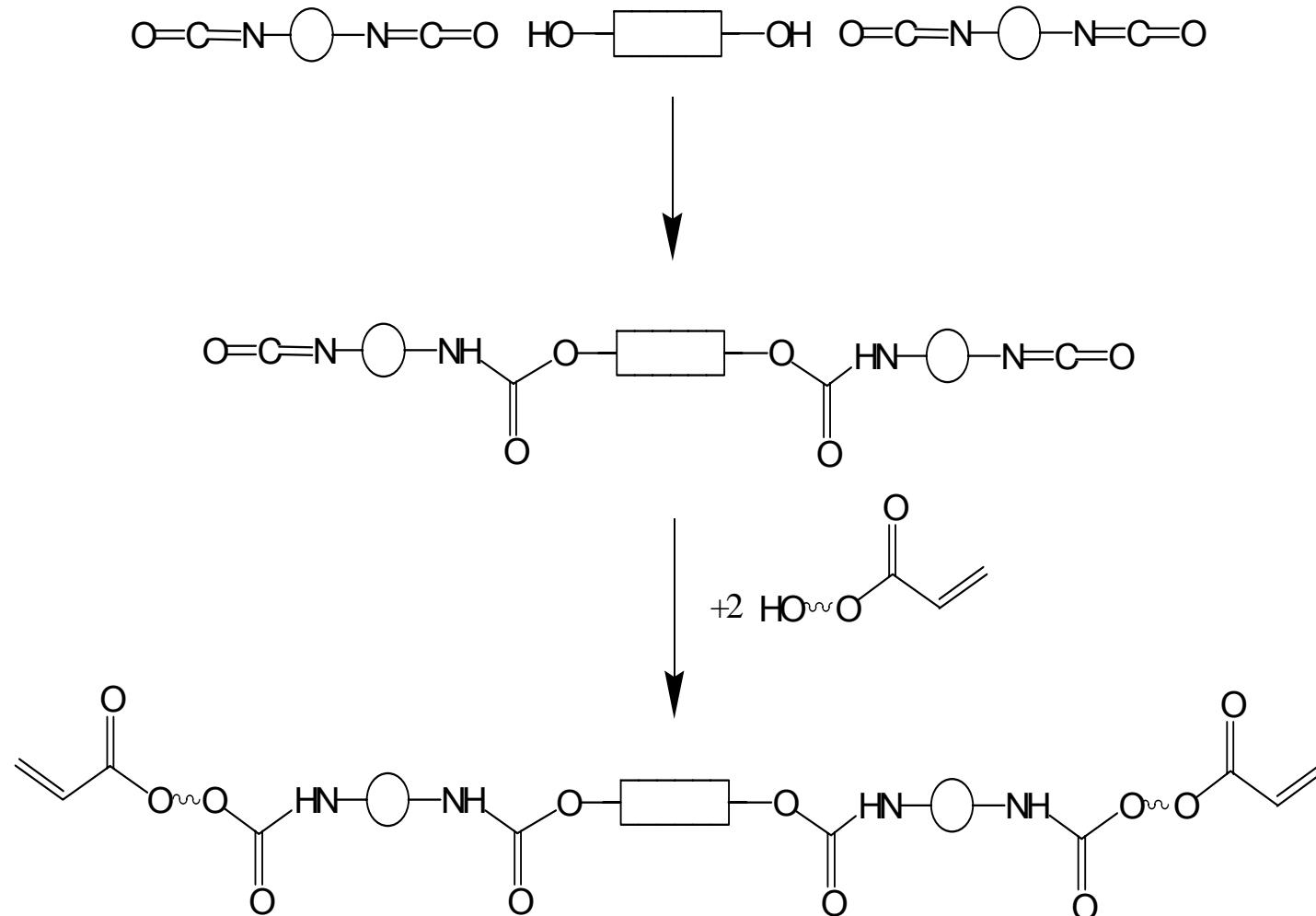
“Epoxy acrylate”



“Polyester acrylate”



# Uréthanes acrylates



# Caractéristiques générales des uréthanes acrylates

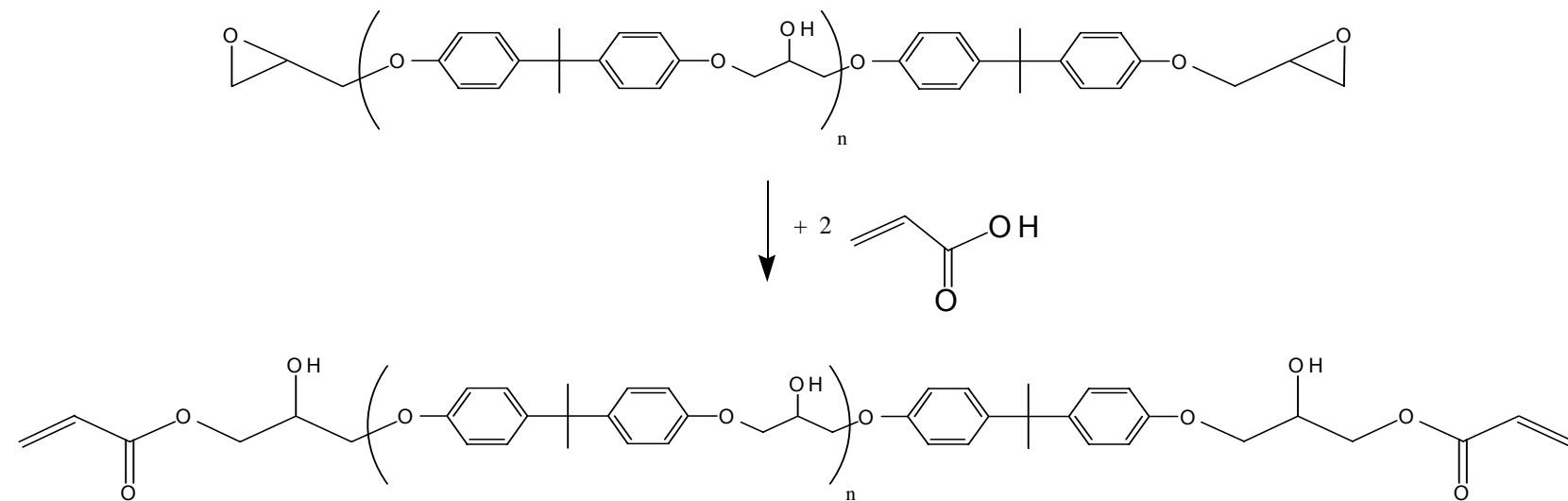
## ► Meilleur compromis propriétés mécaniques:

- Tenue à l'abrasion
- Rigidité
- Adhérence
- Résistance chimique
- Flexibilité/dureté

## ► Versatilité des structures:

- Large gamme de viscosité
- Large gamme de réactivité (et de fonctionnalité)

# Epoxy acrylates



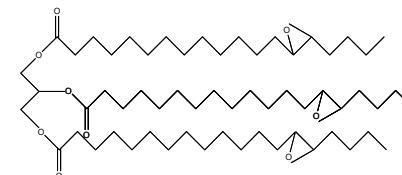
# Epoxy acrylates

## RAW MATERIALS

1. Bisphenol A diglycidyl ether



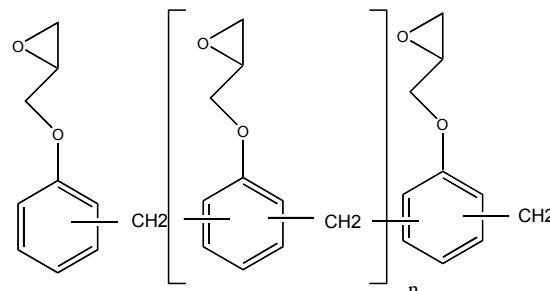
2. Epoxidized soyabean oil



3. Aliphatic di- or triglycidyl ether e.g.



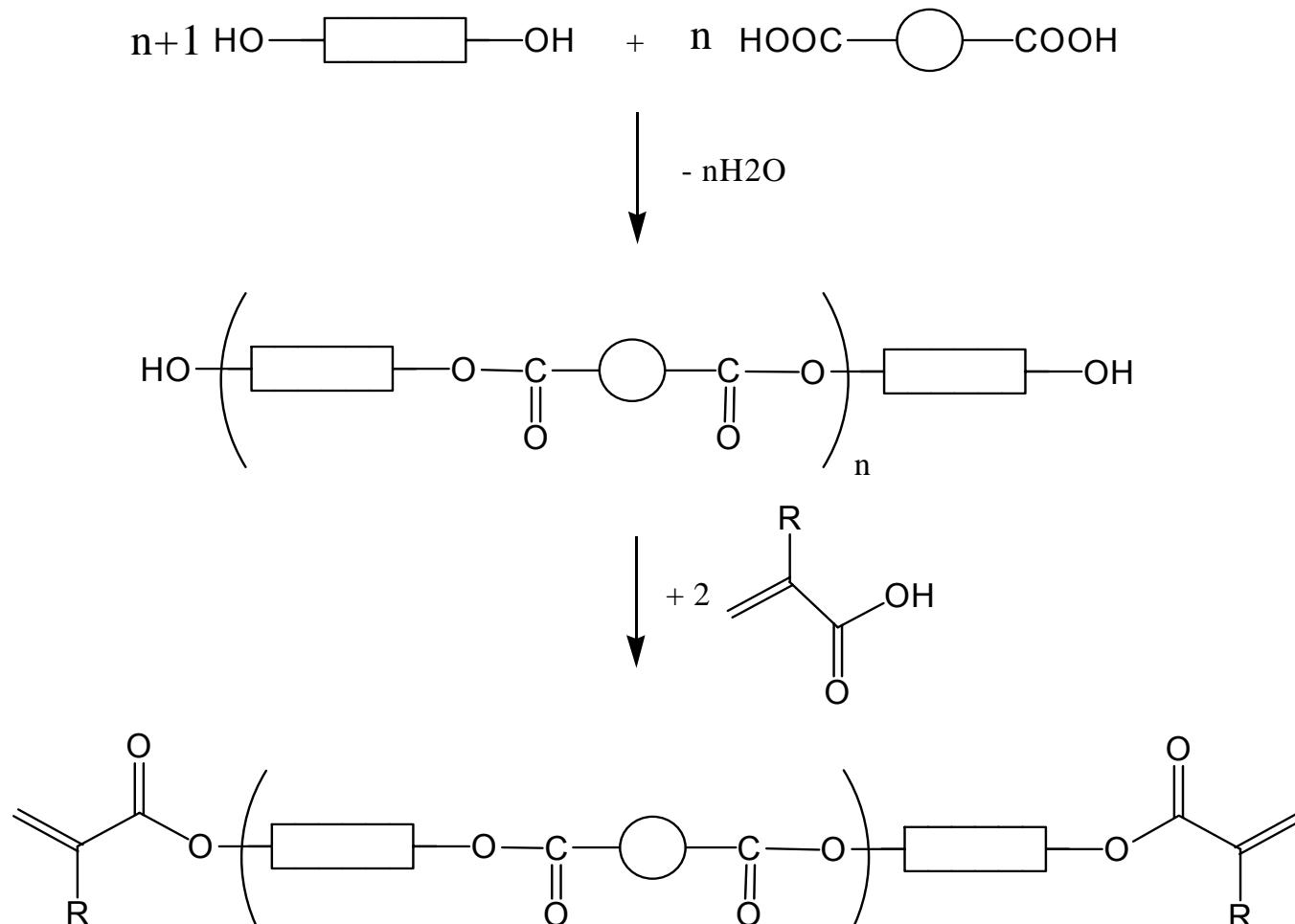
4. Epoxy novolac



# Caractéristiques générales des Epoxy Acrylates

- ▶ Les Bisphénol A et les huiles acryliques sont moins chers que les Novolac et polyéthers.
- ▶ Les huiles acryliques mouillent bien les pigments.
- ▶ Les polyéthers permettent d'excellentes adhésions sur plastiques.
- ▶ Les Bisphénol A et les Epoxy Novolac présentent d'excellentes propriétés barrières et une bonne tenue thermique.

# Polyesters Acrylates

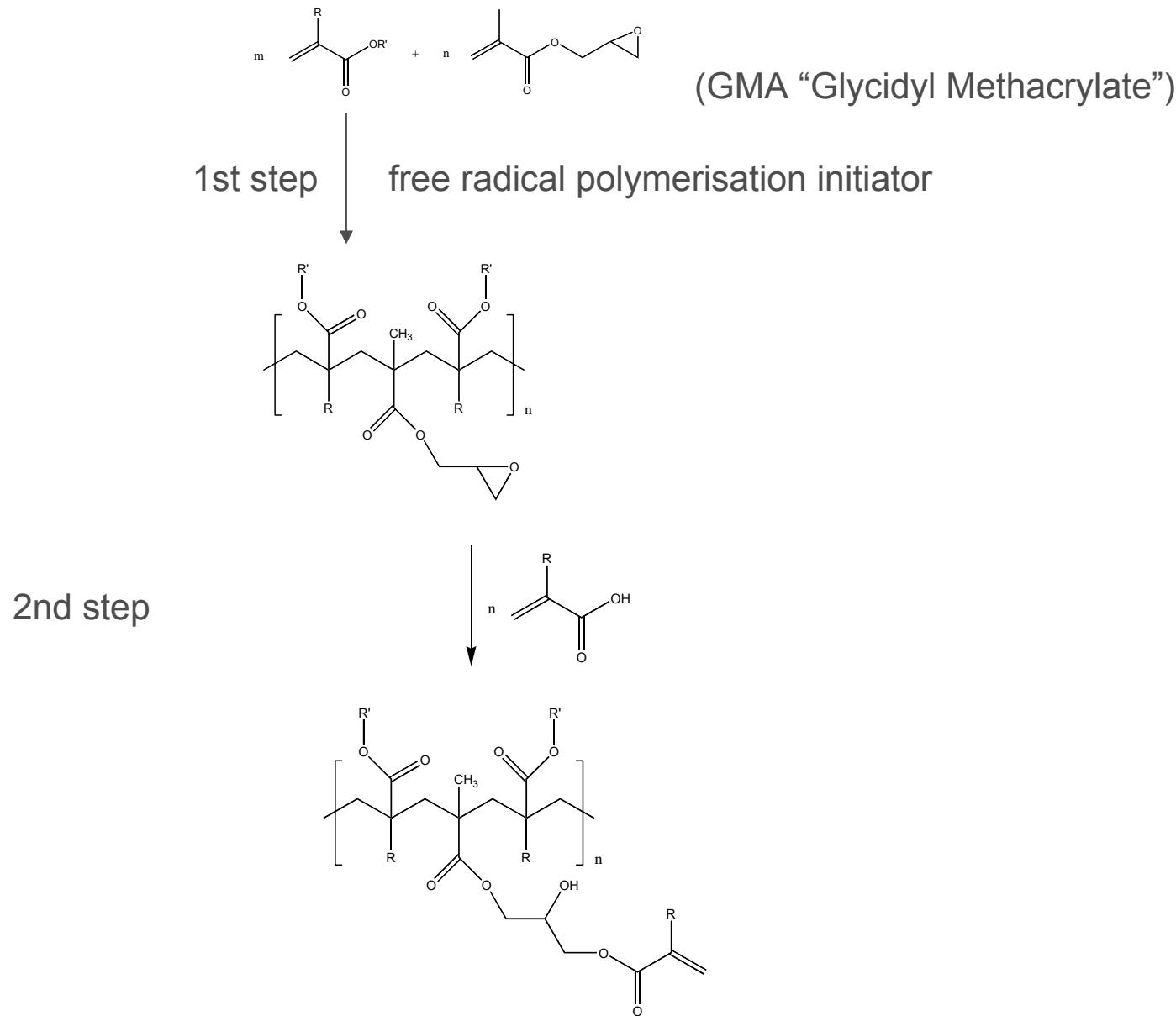


$\text{R} = \text{H}$

# Caractéristiques générales des Polyesters Acrylates

- ▶ Basse viscosité
- ▶ Prix raisonnable
- ▶ Versatilité en terme de compromis flexibilité/dureté
- ▶ Souvent bons promoteurs d'adhésion, en particulier, très performants pour l'adhésion sur matières plastiques.
- ▶ Possibilité d'incorporer dans le squelette une chaîne grasse favorisant la dispersion des pigments (encres)

# Acrylates acrylés

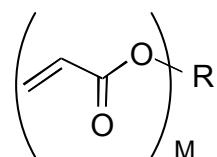


# Caractéristiques générales des Polyacrylates acrylés

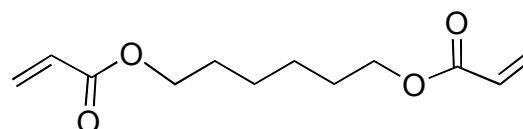
- ▶ Bonne adhérence sur plastique
- ▶ Bonne tenue UV
- ▶ Réactivité modérée
- ▶ Gamme longtemps restreinte

# Diluants Réactifs acryliques ou «Monomères»

DILUANTS REACTIFS ACRYLIQUES (MFA POUR MULTIFUNCTIONAL ACRYLATES)

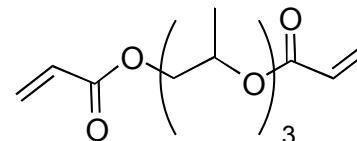


**R = hydrocarbure**



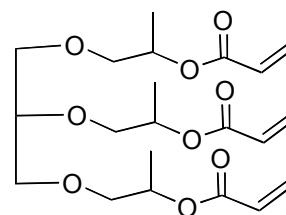
“HDDA”

**R = Polyalkyl ether**



“TPGDA”

**R = Polyol alkoxylé**



“GPTA”

# Le rôle des Monomères ou diluants réactifs

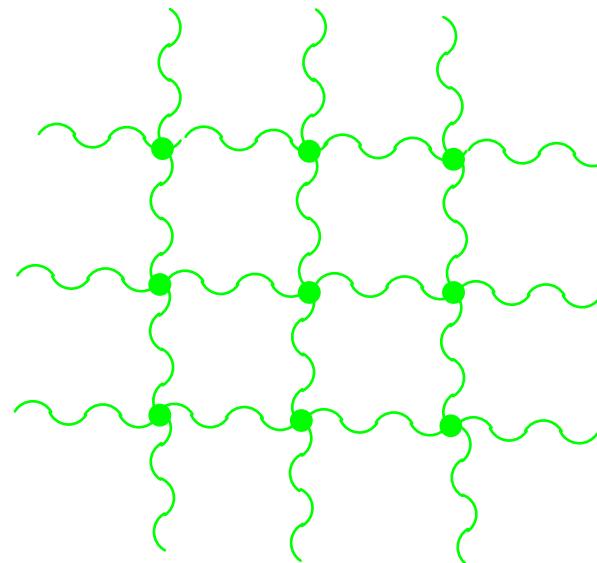
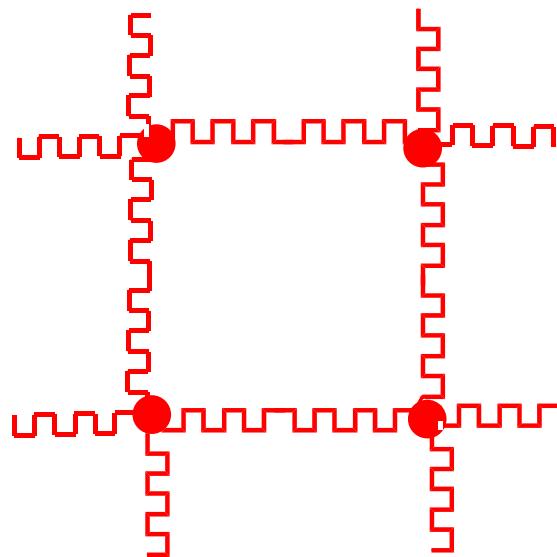
- Ajuster la viscosité (diluant réactif)
- Ajuster le degré de réticulation

Au second ordre

- Ajuster la polarité
- Promouvoir l'adhérence

# Densité de réticulation et transition vitreuse

2 voies pour obtenir une transition vitreuse donnée :



$T_g \propto$   
Mais  $T_g$

$>$   
 $=$

$T_g \propto$   
 $T_g$

# Densité de réticulation

On peut augmenter la densité de réticulation:

- soit en augmentant la fonctionnalité des monomères à masse molaire constante
- soit en diminuant la masse molaire à fonctionnalité constante

# Densité de réticulation

Si on augmente la densité de réticulation :

Réactivité ↗

Tg ↗

Dureté ↗

Résistance thermique ↗

Tenue aux solvants, à la tache ↗

Retrait ↗

Flexibilité ↘

Adhérence ↘

# masse moléculaire du diluant réactif

Si on diminue la masse molaire :

Viscosité ↘

Caractère irritant intrinsèque ↗

Le caractère irritant est lié au passage du diluant à travers la barrière de la peau, ce passage peut être minimisé

- par augmentation de la masse molaire du diluant
- par augmentation du caractère hydrophile du diluant

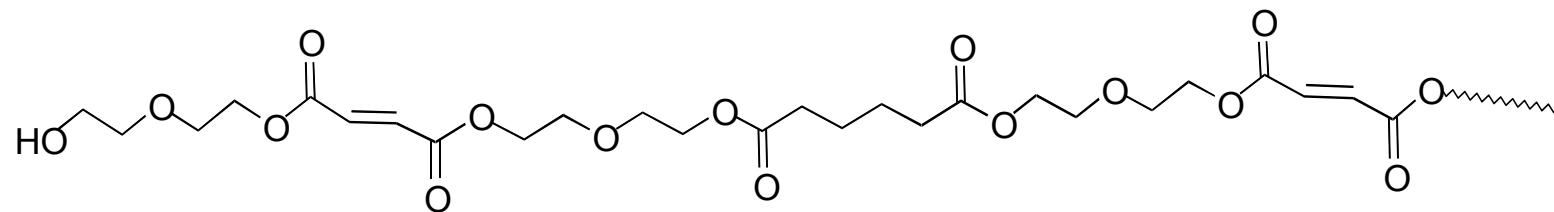
A ce jour il existe près de 200 « diluants réactifs »

$$200 \leq M_w \leq 2000$$

$$1 \leq \text{Fonctionnalité} \leq 6$$

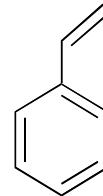
# Chimie radicalaire : Polyesters insaturés

Oligomères:

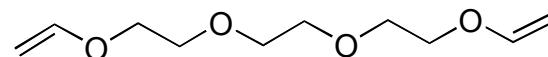


Monomères:

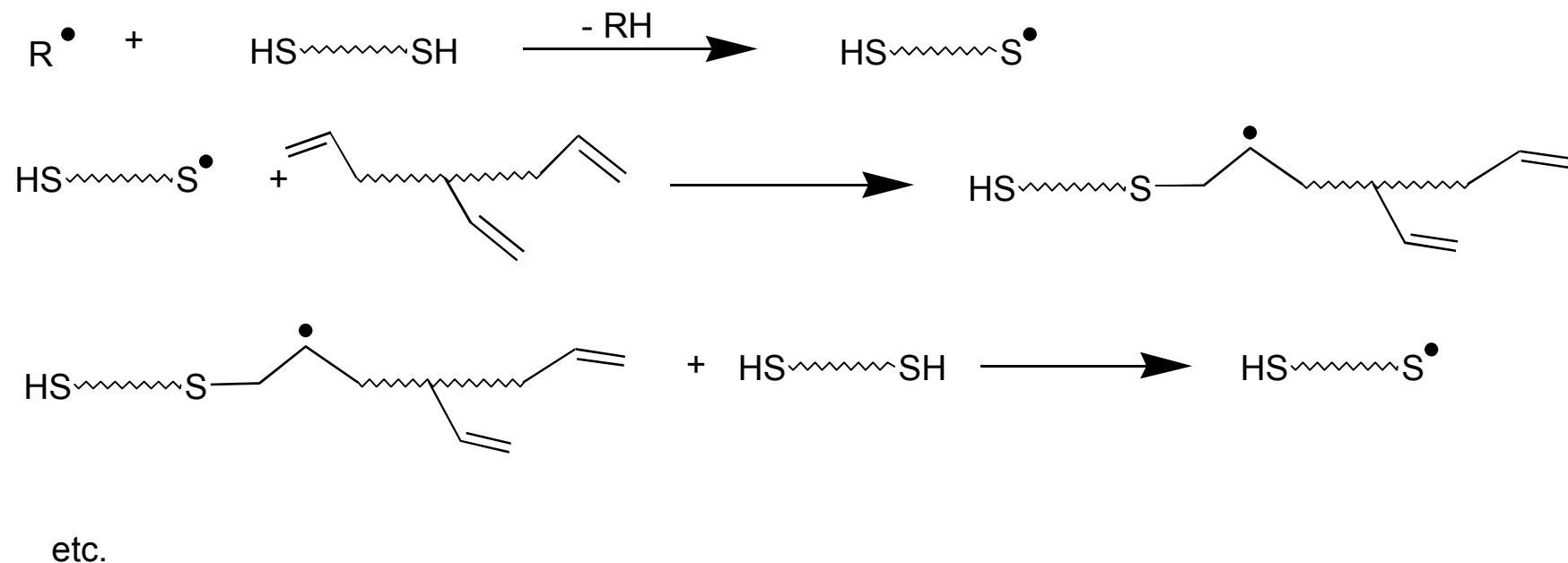
styrène:



Vinyléthers

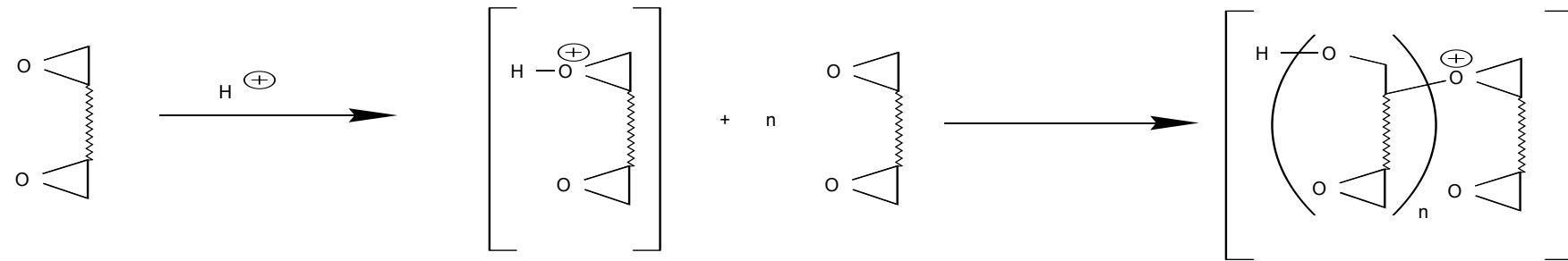


# Chimie radicalaire : Thiol/ène

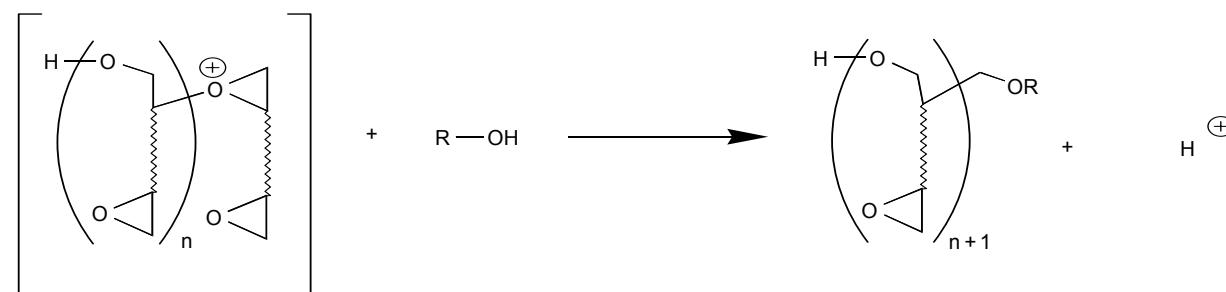


# Chimie cationique époxy: mécanisme

initiation / propagation

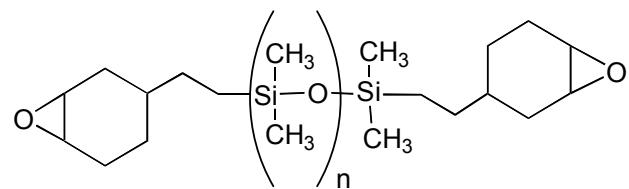
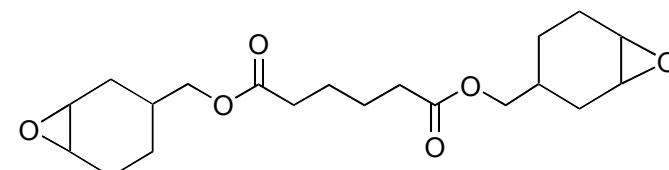
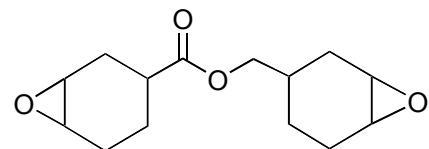


transfert sur polyol

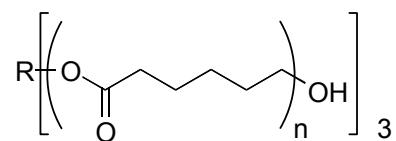
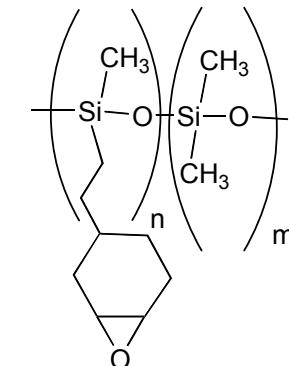


Réticulation plus lente, retrait plus faible  $\Rightarrow$  bonne adhésion

# Chimie cationique époxy: structures

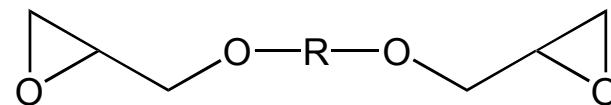


OU

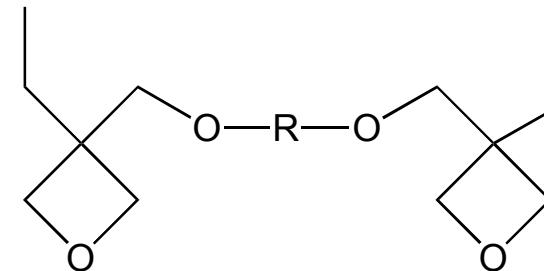


# Chimie cationique : autres résines

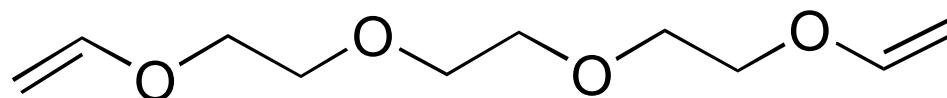
► Ethers de glycidyle :



► Oxetanes



► Vinyl ethers



# Applications

- ▶ Dentaires
- ▶ Encres
- ▶ Revêtement bois
- ▶ Revêtement matières plastiques
- ▶ Revêtement métal
- ▶ Adhésifs
- ▶ Applications à la structuration spatiale

# Applications Dentaires

- ▶ Historiquement la première application
- ▶ Haute valeur ajoutée/petits volumes
- ▶ Haute pureté requise

Les composés les plus récents intègrent des nanoparticules minérales pour augmenter la dureté

# Applications Encres

- ▶ Historiquement première application à haut volume
- ▶ Les viscosités des encres dépendent beaucoup de la technique d'impression

|                 |              |   |             |
|-----------------|--------------|---|-------------|
| ▪ Lithographie: | 10           | à | 40 Pa.s     |
| ▪ Offset:       | 2            | à | 10 Pa.s     |
| ▪ Sérigraphie:  | 1.5          | à | 4 Pa.s      |
| ▪ Flexographie: | 500          | à | 2000 m Pa.s |
| ▪ Gravure:      | < 100 m Pa.s |   |             |
| ▪ Jet d'encre:  | < 20 m Pa.s  |   |             |



TOTAL

# Applications Encres

- ▶ Une ligne d'impression flexographique peut travailler à 400 m/mn
- ▶ A de telles vitesses non seulement la viscosité, mais le profil rhéologique de l'encre sont importants par exemple pour éviter la formation d'aérosols (misting)
- ▶ Le développement de formulations à très basse viscosité était un impératif pour le développement du jet d'encre UV
- ▶ Des encres pour « sur emballage » (contact alimentaire indirect) aux premières autorisations pour le contact alimentaire, grâce à un travail intensif sur les odeurs et les « migrables »
  - Identification des molécules en cause
  - Compréhension de leur origine
  - Reformulation des encres
  - Modification des procédés de synthèse des matières premières

# Applications Revêtement Bois

- ▶ Des lames de parquet réticulées à 20m/mn aux revêtements pour mobilier
- ▶ Substrats: bois ou papier mélaminé
- ▶ Résistance à la rayure, l'abrasion
- ▶ Résistance aux taches
- ▶ Le recours à des revêtements UV aqueux facilite l'application au pistolet ainsi que l'obtention de finitions mates

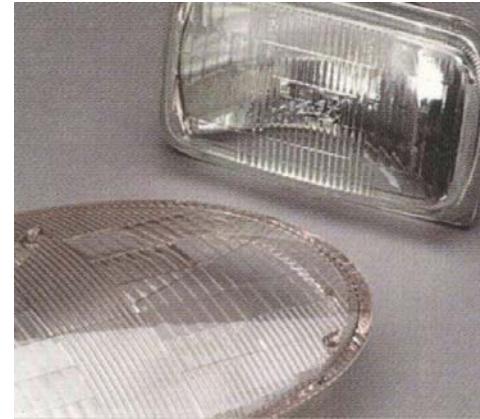


# Applications Revêtement Matières plastiques

## Domaine plus récent

- ▶ **Esthétique**
- ▶ **Amélioration de la résistance à la rayure, à l'abrasion avec, pour des marchés à haute valeur ajoutée, incorporation de nanoparticules minérales**
- ▶ **Possibilité d'incorporer une fonction « filtre UV » dans les vernis**
- ▶ **Les défis relevés:**
  - Adhésion du revêtement sur substrats lisses à faible tension de surface
  - Flexibilité sans « poisseux »

# Applications Revêtement Matières plastiques (suite)



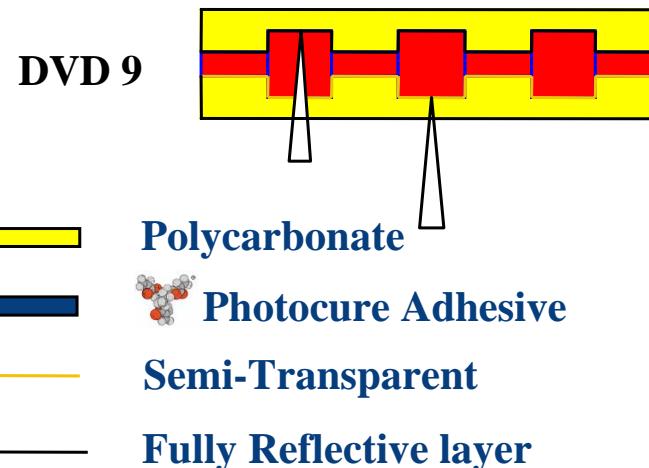
# Applications Revêtement Métal

- ▶ Revêtements « séchés » par réticulation radicalaire ou cationique avec bonne adhérence sur les métaux grâce à des interactions ioniques à l'interface
- ▶ Tenue au brouillard salin à améliorer, si on veut atteindre les performances d'un « coil coating » traditionnel



# Applications Adhésifs

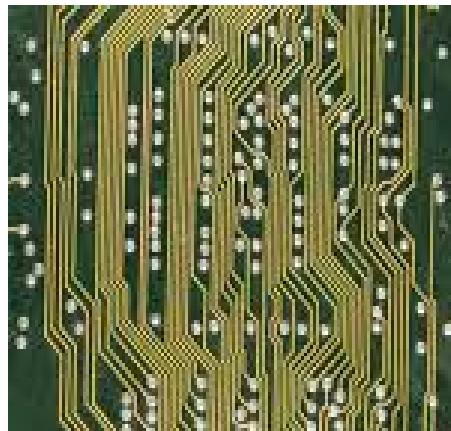
- ▶ Adhésifs sensibles à la pression (PSA)
- ▶ Adhésifs permettant de colaminer des films multicouches réticulés en UV ou en EB
- ▶ Adhésifs pour CD/DVD



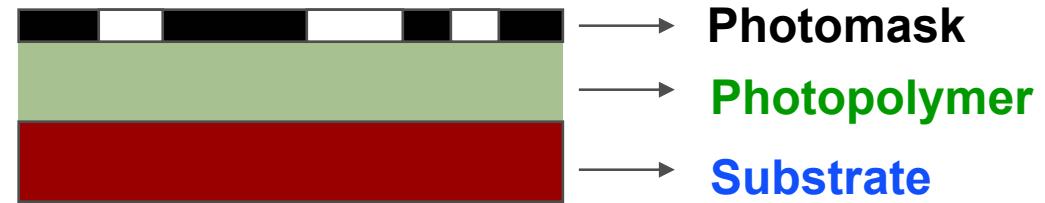
# Exploitation de la technologie de réticulation UV pour « structurer » une surface ou construire un objet tridimensionnel

- ▶ Photogravure d'un circuit imprimé. La résolution croît avec la miniaturisation
- ▶ Photoréticulation d'un masque de soudure
- ▶ Génération de micro prismes permettant un rétro éclairage régulier des écrans à cristaux liquides
- ▶ Prototypage laser de circuits électroniques
- ▶ Prototypage tridimensionnel par stéréo lithographie
- ▶ Photopolymérisation de plaques d'imprimerie

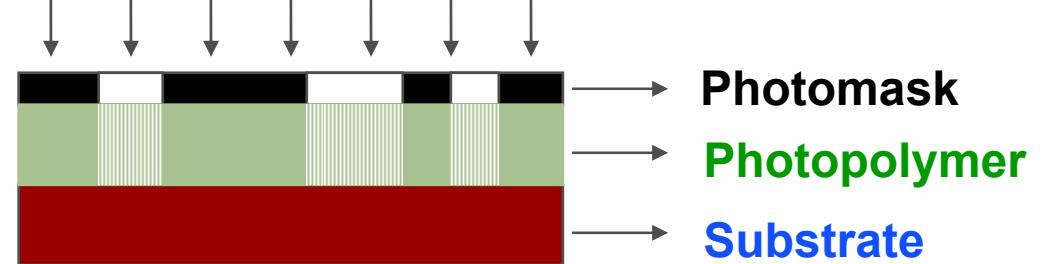
# Photogravure de circuit électronique



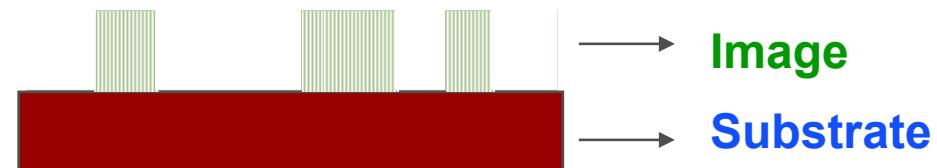
Application



Exposure



Development



# Exploitation de la technologie de réticulation UV pour « structurer » une surface ou construire un objet tridimensionnel

- ▶ Photogravure d'un circuit imprimé. La résolution croît avec la miniaturisation
- ▶ Photoréticulation d'un masque de soudure
- ▶ Génération de micro prismes permettant un rétro éclairage régulier des écrans à cristaux liquides
- ▶ Prototypage laser de circuits électroniques
- ▶ Prototypage tridimensionnel par stéréo lithographie
- ▶ Photopolymérisation de plaques d'imprimerie

# Perspectives et quelques défis

## ► Automobile

De nombreux accessoires automobiles intérieurs ou extérieurs en métal et surtout en plastique sont revêtus avec des vernis ou peintures UV

Le revêtement de la carrosserie est un défi en cours.

*La réticulation UV est déjà utilisée en carrosserie pour la réparation.*

## ► Coil coating

Les lignes de coil coating thermiques sont très encombrantes. Une ligne UV ou EB serait beaucoup plus compacte, est-il possible d'atteindre un rapport performance/coût acceptable sur une telle ligne ?

# Conclusion

- ▶ **Les systèmes basés sur la réticulation sous rayonnement se développent dans l'industrie des vernis, peintures, encres, adhésifs et électronique.**

Leurs atouts sont :

- Pas ou peu d'émissions de composés organiques volatils (COV)
- Productivité élevée
- Faible encombrement des lignes de revêtement/séchage
- Possibilité de mise en œuvre sur des substrats thermosensibles
- Formulations monocomposantes

- ▶ **La croissance du marché de ces systèmes**

- ainsi malgré un prix plus élevé pour ces formulations par rapport aux formulations solvantées ou aqueuses à réticulation thermique, le prix de revient d'un m<sup>2</sup> revêtu, par une technologie basée sur une réticulation sous rayonnement, est souvent inférieur. Cela explique pourquoi cette technologie croît plus rapidement que l'ensemble des technologies de revêtements industriels et a consommé en 2009: 378 000 t de résines et de photo amorceurs.