

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 octobre 2016 (27.10.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/170264 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08G 18/67 (2006.01) C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050910
- (22) Date de dépôt international :
19 avril 2016 (19.04.2016)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1553506 20 avril 2015 (20.04.2015) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : CICERON, Philippe; 16bis rue du moulin Saint-Rieul, 60300 Senlis (FR). BOURROUSSE, Charles; 16 rue Sainte Foy, 75002 Paris (FR).
- (74) Mandataire : KILLIS, Andréas; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : HIGH FUNCTIONALITY AMINOACRYLATE-ACRYLATE URETHANES DERIVED FROM THE ADDITION OF A SECONDARY-AMINE AMINO ALCOHOL TO A MULTIFUNCTIONAL ACRYLATE

(54) Titre : URETHANES AMINOACRYLATE-ACRYLATES DE HAUTE FONCTIONNALITE DERIVES DE L'ADDITION D'UN AMINOALCOOL A AMINE SECONDAIRE SUR UN ACRYLATE MULTIFONCTIONNEL

(57) Abstract : The invention relates to an aminoacrylate-acrylate urethane comprising at least one urethane function bonded to an aminoacrylate group, this group having a plurality of acrylate groups and being derived from the reaction of a) a hydroxylated aminoacrylate bearing one or more acrylate groups with b) a polyisocyanate, said aminoacrylate a) being produced by the addition of a1) an amino alcohol bearing a hydroxyl group and a secondary amine group to a2) at least one multifunctional acrylate, with a2) being in stoichiometric excess relative to the secondary amine groups of said amino alcohol a1). The invention further relates to a method for preparing said urethane acrylate and to the uses thereof in curable compositions, more particularly as a synergist, and also to cured finished products from said urethane acrylate.

(57) Abrégé : L'invention concerne un uréthane aminoacrylate-acrylate comprenant au moins une fonction uréthane liée à un groupement aminoacrylate, ce dernier étant porteur d'un ou de plusieurs groupements acrylates et dérivant de la réaction de a) un aminoacrylate hydroxylé porteur d'un ou de plusieurs groupements acrylates avec b) un polyisocyanate, ledit aminoacrylate a) étant le produit d'addition de a1) un aminoalcool porteur d'un groupement hydroxy et d'un groupement amine secondaire sur a2) au moins un acrylate multifonctionnel avec a2) étant en excès stoechiométrique par rapport aux groupements amines secondaires dudit aminoalcool a1). L'invention couvre également un procédé de préparation dudit uréthane acrylate et ses utilisations dans des compositions réticulables, en particulier comme synergiste et également les produits finis réticulés issus dudit uréthane acrylate.



WO 2016/170264 A1

URETHANES AMINOACRYLATE-ACRYLATES DE HAUTE FONCTIONNALITE
DERIVES DE L'ADDITION D'UN AMINOALCOOL A AMINE SECONDAIRE SUR UN
ACRYLATE MULTIFONCTIONNEL

La présente invention concerne un uréthane aminoacrylate-acrylate spécifique, son
5 procédé de préparation et ses utilisations dans des compositions réticulables de liant, en
particulier comme agent synergiste de réticulation sous UV.

Il est connu de préparer des uréthanes acrylates (UA) de fonctionnalité élevée en
faisant réagir des esters acryliques partiels de polyols (avec un OH libre) avec un
polyisocyanate. Cependant, l'obtention desdits acrylates partiels hydroxylés est difficile
10 pour les raisons suivantes :

- ces réactions ont de mauvais rendements d'estérification avec obligation de
surcharger l'acide acrylique pour limiter les adduits de Michael et sont difficiles à
contrôler concernant les spécifications d'indice d'hydroxyle I_{OH} car il s'agit d'un arrêt
en cours d'estérification. Les lavages spécifiques par Na_2CO_3 (car NaOH affecte
15 trop le rendement) induisent des teneurs en eau et en sels résiduels et donc il y a
besoin de traitements supplémentaires de séchage, sinon une partie de l'eau
résiduelle réagit avec l'isocyanate transformé en amine avec formation de liaisons
urée au lieu d'uréthanes. Les uréthanes acrylates en découlant sont ainsi affectés
du fait des valeurs aléatoires d' I_{OH} , d'eau et de basicité des sous-acrylates,
- 20 • il est donc difficile de développer de nouvelles structures, multifonctionnelles en
acrylates,
- les UA hexafonctionnels sont basés sur l'acrylate partiel de pentaérythritol, lequel
est étiqueté nocif (Xn). Développer des UA hexafonctionnels sans acrylates de
pentaérythritol est l'un des défis posés.

25 La présente invention cherche en particulier à mettre au point de nouveaux
monomères uréthanes acrylates sans utiliser d'acrylate partiel de polyol et plus
particulièrement de pentaérythritol ou de dipentaérythritol avec un isocyanate pour
l'obtention d'uréthane. Lesdits nouveaux monomères acrylates ont à la fois une réactivité
au moins égale à celle des uréthanes acrylates hexafonctionnels issus du triacrylate de
30 pentaérythritol et d'un diisocyanate et en particulier une réactivité plus élevée surtout sous
rayonnement LED (diodes électro luminescentes). Ils ont également un très bon
compromis entre dureté et flexibilité et donnent lieu à un retrait volumique très faible après
réaction par rapport aux uréthanes acrylates connus de l'état de la technique mais sans
les inconvénients exposés.

Plus particulièrement, la solution proposée par la présente invention est basée sur l'utilisation avec un polyisocyanate d'un aminoacrylate-acrylate hydroxylé, ledit aminoacrylate correspondant au groupement de formule $=N-CH_2-CH_2-CO_2-$, produit issu de l'addition partielle de Michael d'un aminoalcool, ayant une fonction amine secondaire (un seul OH pour un seul -NH-) sur un acrylate multifonctionnel (MFA), ceci dans des conditions spécifiques définies ci-dessous selon la présente invention et permet les avantages techniques suivants par rapport aux monomères correspondants de l'état de la technique :

- Meilleur compromis entre réactivité, dureté et flexibilité.
- Retrait quasi inexistant avec une meilleure adhésion sur substrats non-poreux.
- Pas besoin d'étape de préparation d'ester acrylate partiel hydroxylé dont le rendement est faible, au contraire dans la présente invention, le rendement de la réaction est total (à 100%) sans produits à éliminer (comme dans le cas de l'estérification), sans besoin de catalyseur, l' I_{OH} est parfaitement contrôlé (pour 1 NH additionné sur la double liaison acrylate, il y a formation d'un aminoacrylate hydroxylé porteur de fa-1 acrylates, pour fa étant la fonctionnalité en acrylates dudit MFA) par les proportions mises en jeu et non par la conversion, avec des caractéristiques finales contrôlées et prédictibles à partir desdites proportions.
- Indice d'amine élevé (dans le cas d'un aminoacrylate sans amine tertiaire et correspondant donc à l'amine tertiaire de cet aminoacrylate) allant de 15 à 350, de préférence de 20 à 300 et plus préférentiellement de 30 à 250 mg KOH/g.

Dans le cas de présence éventuelle d'une amine tertiaire, ledit indice d'amine (indice total) sera par conséquent supérieur aux valeurs citées ci-haut.

Le premier objet de la présente invention concerne donc d'abord un uréthane aminoacrylate-acrylate spécifique.

Un autre objet concerné est un procédé spécifique de préparation dudit uréthane amino-acrylate acrylate.

Ensuite, est concernée une composition réticulable de liant à base dudit uréthane aminoacrylate-acrylate utilisé comme liant.

Un autre objet concerne l'utilisation spécifique dudit uréthane aminoacrylate-acrylate comme liant dans une composition réticulable de liant.

Finalement, la présente invention concerne le produit fini obtenu à partir dudit uréthane aminoacrylate-acrylate.

Donc, le premier objet de la présente invention concerne un uréthane aminoacrylate-acrylate, lequel comprend au moins deux fonctions uréthanes liées à un groupement aminoacrylate, ce dernier étant porteur d'un ou de plusieurs groupements acrylates, de préférence d'au moins 2 et plus préférentiellement d'au moins 3 groupements acrylates et, en ce qu'il dérive de la réaction de a) un aminoacrylate hydroxylé porteur d'un ou de plusieurs groupements acrylates avec b) un polyisocyanate, les groupements hydroxy étant en excès par rapport aux groupements isocyanates dudit polyisocyanate b) avec,

- 10 - ledit aminoacrylate a) étant le produit d'addition de a1) un aminoalcool porteur d'un groupement hydroxy (ou « alcool ») et d'un groupement amine secondaire et en option porteur à la fois d'un groupement amine secondaire et tertiaire, sur a2) au moins un acrylate multifonctionnel de fonctionnalité ou de fonctionnalité moyenne en nombre en acrylates par mole fa_2 , allant de 2 à 6 par mole, avec a2) étant en excès stœchiométrique de groupements acrylates par rapport aux groupements amines secondaires -NH dudit aminoalcool a1), avec un rapport r_1 en groupements $r_1 = \text{acrylate} / \text{NH} > 1$, en particulier d'au moins 1,2, plus particulièrement d'au moins 1,5 et encore plus particulièrement d'au moins 2,0
- 15 - le rapport r_2 en groupements $r_2 = \text{OH} / \text{NCO} > 1$ et jusqu'à 1,4, en particulier allant de 1,05 à 1,4 et de préférence de 1,05 à 1,2
- 20 - ledit uréthane aminoacrylate-acrylate contenant un taux t_{Aa} de groupements aminoacrylates, exprimé en milliéquivalent par gramme (mEq/g) dudit uréthane aminoacrylate-acrylate, allant de 0,3 à 6,0, de préférence de 0,4 à 5,0 et plus préférentiellement de 0,6 à 4,0.

Selon une option plus particulière, ledit uréthane aminoacrylate-acrylate a une densité d_A de groupements acrylates, exprimé en mEq par g dudit uréthane aminoacrylate-acrylate (mEq/g), allant de 0,4 à 12,0, de préférence de 1,3 à 12,0, plus préférentiellement de 2,0 à 12,0. Plus particulièrement, il peut avoir une fonctionnalité moyenne en nombre en acrylate f_{Acr} allant de 0,4 à 60, de préférence de 1 à 15, plus préférentiellement de 2 à 15, encore plus préférentiellement de 3 à 10 acrylates par mole dudit uréthane aminoacrylate-acrylate.

30 Selon une préférence, le rapport r_1 en groupements $r_1 = \text{acrylate} / \text{NH}$ varie de $fa_2 / (fa_2 - 1)$ à $2 \cdot fa_2$, de préférence de $fa_2 / (fa_2 - 2)$ à $1,5 \cdot fa_2$ quand fa_2 est d'au moins 3, avec fa_2 étant la fonctionnalité ou fonctionnalité moyenne en nombre, si mélange, dudit acrylate a2) exprimée en acrylate/mole de a2).

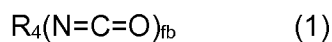
Ledit polyisocyanate b) peut avoir une fonctionnalité f_b ou fonctionnalité moyenne en nombre (si mélange) allant de 2 à 4, de préférence de 2 à 3,5.

Ledit polyisocyanate peut être un mélange d'au moins deux polyisocyanates de fonctionnalité identique ou différente. Dans un tel cas, ladite fonctionnalité f_b correspond à la fonctionnalité moyenne en nombre par mole de polyisocyanate. Ladite fonctionnalité moyenne en nombre sera donnée par la relation suivante :

$$f_b = \sum_i (x_i \cdot f_{b_i})$$

avec x_i et f_{b_i} étant respectivement la fraction molaire et la fonctionnalité du polyisocyanate i , avec somme \sum_i réalisée sur l'ensemble des polyisocyanates i dudit mélange constituant le polyisocyanate b).

Ledit polyisocyanate b) est défini par la formule générale (1) suivante :



Ledit acrylate a2) peut également être un mélange d'au moins deux acrylates a2) de fonctionnalité identique ou différente. Une relation analogue reste valable dans le cas de mélange d'acrylates multifonctionnels (MFA) a2) pour leur fonctionnalité moyenne en nombre f_{a2} par rapport à la fraction molaire x_i et la fonctionnalité f_{a2_i} de l'acrylate i .

Ledit acrylate a2) est défini par la formule générale (2) suivante :

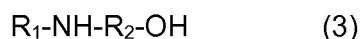


Les aminoalcools a1) peuvent également être un mélange d'au moins deux aminoalcools tels que définis selon a1) mais cela n'affecte pas leur fonctionnalité en -NH- ou en OH, toujours strictement égale à 1 OH et 1 NH par mole.

Par le choix spécifique du mélange de b) et/ou de a1) et/ou de a2), il est possible d'ajuster plus finement les performances finales d'application desdits monomères de sorte à trouver un meilleur compromis desdites performances, difficile à obtenir autrement.

Ledit polyisocyanate b) est sélectionné en particulier parmi les polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ou leurs dérivés trimères biurets ou triisocyanurates ou lesdits polyisocyanates modifiés allophanates (porteurs d'au moins un groupement allophanate). Le groupement allophanate est créé par réaction d'un polyisocyanate en excès avec un monoalcool, avec une deuxième molécule de polyisocyanate réagissant avec le groupement uréthane formé.

Concernant ledit aminoalcool a1), il est de préférence sélectionné parmi les aminoalcools définis par la formule générale (3) suivante :



avec R_1 étant alkyle en C_1 à C_4 et

R₂ étant un alkylène en C₂ à C₁₂, de préférence en C₂ à C₆ ou cycloalkylène ou aralkylène.

Plus particulièrement, ledit aminoalcool est choisi parmi : N-méthyl éthanol amine (CAS 109-83-1), N-isobutyl éthanol amine (CAS 35265-04-4), N-éthyl éthanol amine (CAS 110-73-6), N-butyl éthanol amine (CAS 111-75-1), N-(2-Hydroxyéthyl) Pipérazine) (CAS 103-76-4).

Concernant ledit acrylate multifonctionnel a2), de préférence, il est un monomère acrylate multifonctionnel (MFA) qui est un ester acrylate d'un alkylène polyol en C₂ à C₁₀, ledit alkylène pouvant comprendre une liaison éther (une seule) ou d'un polyol cycloaliphatique, lesdits polyols ayant une fonctionnalité de 2 à 6.

Comme exemples plus particuliers d'acrylates multifonctionnels a2) convenables selon la présente invention, on peut citer :

- comme acrylates d'alkylène polyols en C₂ à C₁₀ : le diacrylate d'éthylène glycol, de propylène glycol, de butane diol, de pentanediol ou d'hexane diol,
- le triacrylate de glycérol ou de triméthylol propane,
- le tétracrylate de pentaérythritol, d'érythritol, de ditriméthylol propane ou de diglycérol,
- le penta acrylate de xylitol,
- l'hexa acrylate de dipentaérythritol ou de sorbitol.

Plus particulièrement, ledit acrylate multifonctionnel a2) est un mélange d'au moins deux acrylates multifonctionnels et en option ledit aminoalcool a1) est également un mélange d'au moins deux aminoalcools.

L'uréthane aminoacrylate-acrylate selon la présente invention peut être décrit comme le mélange de 2 constituants : un aminoacrylate hydroxylé AH) résiduel et un uréthane acrylate UA) d'autre part, ces 2 constituants AH) et UA) étant définis par les formules générales (4) et (5) suivantes :



Les fractions molaires x_{AH} et x_{UA} respectives de AH) et de UA) peuvent être calculées par les relations suivantes :

$$x_{\text{AH}} = \text{fb} \cdot (r2 - 1) / [1 + \text{fb} \cdot (r2 - 1)]$$

$$x_{\text{UA}} = 1 / [1 + \text{fb} \cdot (r2 - 1)]$$

R₁, R₂, R₃ et R₄, fa, fb, r1 et r2 sont tels que définis ci-haut dans les relations qui précèdent.

La fraction molaire x_{UA} peut varier dans une plage allant de 0,35 à 0,99, en particulier de 0,55 à 0,90 et plus particulièrement de 0,70 à 0,90.

L'uréthane aminoacrylate-acrylate selon la présente invention a de préférence une viscosité à 60°C mesurée par la méthode de viscosité Noury selon la norme AFNOR XP.T51-213 (voir exemples) variant de 1 à 20 et de préférence de 5 à 15 Pa.s.

La masse moléculaire moyenne en nombre M_n est déterminée par calcul selon la relation suivante :

$$M_n = r1.r2/fa2).fb.MM1 + r2.fb.MM2 + MM3 \quad (6)$$

$MM1$, $MM2$ et $MM3$ étant les masses molaires respectives de l'acrylate $a2$), de l'amine hydroxylée (aminoalcool) $a1$) et du polyisocyanate b).

M_n peut varier de 400 à 1500 g/mole, de préférence de 600 à 4000 g/mole et plus préférentiellement de 700 à 2000 g/mole.

La fonctionnalité moyenne en nombre en acrylate f_{Ac} (en Eq acrylate / mole) est déterminée par calcul selon la relation suivante :

$$f_{Ac} = r2.fb.(r1 - 1)$$

Le taux de groupement aminoacrylate t_{Aa} (en mEq/g) est calculé selon :

$$t_{Aa} = 1000.r2.fb/M$$

La densité en acrylate d_A (en mEq d'acrylate par g) est calculée selon :

$$d_A = 1000.r2.fb.(r1-1)/M$$

Les uréthanes aminoacrylate-acrylates de la présente invention peuvent être obtenus par un procédé spécifique de préparation comprenant les étapes suivantes :

- i) préparation dudit aminoacrylate hydroxylé a) par réaction d'addition de Michael dudit aminoalcool $a1$) sur ledit acrylate multifonctionnel $a2$), ce dernier étant en excès stœchiométrique par rapport aux groupements NH dudit aminoalcool $a1$) avec le rapport de groupements $r1 = \text{acrylates/N-H}$ étant > 1 , en particulier d'au moins 1,2, plus particulièrement d'au moins 1,5 et encore plus particulièrement d'au moins 2,0
- ii) réaction dudit aminoacrylate a) de l'étape i) avec ledit polyisocyanate b), avec un rapport $r2 = \text{OH/NCO}$ allant de 1,05 à 1,40, de préférence de 1,05 à 1,20, pour obtenir ledit uréthane aminoacrylate-acrylate.

Toutes les variantes citées ci-haut par rapport à l'uréthane aminoacrylate-acrylate selon la présente invention et concernant le choix desdits composants a) et b) peuvent également s'appliquer audit procédé en tant que deuxième objet de la présente invention.

Un autre objet important de la présente invention concerne une composition réticulable de liant organique, laquelle comprend comme liant, au moins un uréthane acrylate tel que défini ci-haut ou obtenu par un procédé tel que défini selon la présente invention.

De préférence, ladite composition peut comprendre en plus dudit liant au moins un diluant réactif choisi parmi les monomères (méth)acrylates mono ou multifonctionnels, de préférence parmi les monomères acrylates multifonctionnels, plus particulièrement lesdits monomères multifonctionnels ayant une fonctionnalité allant de 2 à 6, de préférence de 2
5 à 4.

Plus particulièrement, cette composition est réticulable par rayonnement ou par voie peroxyde ou par voie mixte ou par voie d'addition de Michael avec une polyamine.

« Voie mixte » signifie ici la combinaison d'une voie par rayonnement et d'une voie par peroxyde. « La voie peroxyde » signifie une voie à basse température avec utilisation
10 de peroxydes et en particuliers d'hydroperoxydes organiques en présence d'un accélérateur de décomposition qui est en fait un réducteur du peroxyde, en particulier de l'hydroperoxyde sans aucun besoin de chauffage. Le choix de la voie de réticulation dépendra du type d'application finale de ladite composition.

Plus particulièrement, ladite composition est réticulable sous rayonnement choisi
15 parmi, UV, LED, laser, faisceau d'électrons, en particulier LED. Ladite composition se caractérise plus particulièrement par sa réactivité élevée sous rayonnement LED.

En relation avec son application, ladite composition peut être une composition de revêtement, en particulier d'encre, vernis, peinture ou d'adhésif ou une composition pour impression 3D, une composition pour fabrication d'objets 3D par couches successives, une
20 composition d'agents d'étanchéité, une composition de scellement chimique, une composition de béton ou finalement une composition de composite, en particulier avec renfort fibreux.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation d'un uréthane aminoacrylate-acrylate tel que défini ci-haut ou obtenu par un procédé selon la présente
25 invention dans des compositions réticulables. Cette utilisation concerne en particulier les revêtements, l'impression 3D, la fabrication d'objets 3D par couches successives, les agents d'étanchéité, le scellement chimique, le béton ou les composites.

Plus particulièrement selon cette utilisation, ledit uréthane aminoacrylate-acrylate de l'invention est utilisé comme agent synergiste de réticulation dans des compositions
30 réticulables sous rayonnement, en particulier UV, laser ou LED, en particulier LED.

De préférence, ledit uréthane aminoacrylate-acrylate est utilisé comme liant agent synergiste de réticulation sous UV

Finalement, fait également partie de l'invention un produit fini réticulé lequel dérive (ou résulte) de la réticulation d'au moins un uréthane aminoacrylate-acrylate tel que défini

ci-haut ou obtenu par le procédé de l'invention ou d'une composition réticulable le contenant comme définie ci-haut selon l'invention.

Plus particulièrement, ledit produit est choisi parmi : revêtement, en particulier peinture, vernis, encre, adhésif ou parmi : produit obtenu par impression 3D, produit 3D obtenu par couches successives, joint d'étanchéité ou de scellement chimique ou béton ou composite.

Les exemples exposés ci-dessous sont donnés à titre d'illustration de la présente invention et de ses performances et ne limitent en rien sa couverture.

10 EXEMPLES

Tableau 1 : matières premières utilisées

Nom commercial (REF)	Nom chimique	Nom abrégé	Fournisseur	Fonction selon l'invention	Fonctionnalité
Penta radcure	Pentaérythritol	PET	Perstorp	Polyol	4
DiTMP	DiTriméthylol Propane	DiTMP	Perstorp	Polyol	3
Acide acrylique glacial	Acide acrylique	AA	Arkema	Acide acrylique	1
Toluène	Toluène	Tol	TOTAL	Solvant	
MSA E-pur	Acide méthane sulfonique	AMS	Arkema	Catalyseur	
Paraméthoxy Phénol écailles	Ether Méthylique d'Hydroquinone	EMHQ	Rhodia	Inhibiteur	
SR351	Tri méthylol propane TriAcrylate	TMPTiA	Arkema Sartomer	acrylate a2)	3
SR295	Pentaérythritol Tétracrylate	PETTA	Arkema Sartomer	acrylate a2)	4
SR355	DiTriMéthylolPropane Tétracrylate	DiTMPTA	Arkema Sartomer	acrylate a2)	4
N-Méthyl EthanolAmine	N-Méthyl EthanolAmine	NMEA	BASF	AminoAlcool a1)	1
IPDI	Isophorone Diisocyanate	IPDI	Vencorex	Isocyanate b)	2
TIB KAT216	DiOctyle Dilaurate d'étain	DOTL	TIB	Catalyseur	
TriPhényle Phosphite	TriPhényle Phosphite	TPPte	AKZO Nobel	Stabilisant	

Phénothiazine	Thiodiphenylamine	PTZ	Clariant	Stabilisant	
BHT	BisTertioButyle HydroxyToluène	BHT	Innochem	Stabilisant	
Speedcure TPO-L	2,4,6- trimethylbenzoilphenyl- phosphinic acid éthyl ester	TPO	Lambson	Photo- Initiateur	
Speedcure DETX	2,4-diethylthioxanthone	DETX	Lambson	Photo- Initiateur	
Darocur® 1173	2-Hydroxy-2-Methyl- Phenyl-Propane-1-one	DC1173	BASF	Photo- Initiateur	

1) Préparation des produits de référence (état de l'art)

Référence 1

Acrylate hydroxylé AH-1

5 Dans un réacteur de 1 litre équipé d'un agitateur à ancre et surmonté d'un florentin avec son réfrigérant (dispositif permettant le soutirage continu de l'eau d'estérification sous reflux de solvant), d'une entrée d'air (barbotage d'air) et d'une sonde thermométrique, on introduit : 468,3 g d'acide acrylique (AA) (6,50 mole), 221,1 g de pentaérythritol (PET) (1,63 mole), 300,0 g de toluène, 10,0 g d'acide méthane sulfonique en solution aqueuse à 70%
10 (AMS-aq) (0,07 mole) et 0,60 g d'éther méthylique d'hydroquinone (EMHQ).

Le mélange réactionnel est mis sous reflux jusqu'à ce que le milieu réactionnel ait un indice d'acide de 66 mg KOH/g (soit 8,5% d'AA résiduel). Cela correspond à environ 10 heures de reflux, le milieu réactionnel passant ainsi d'une température de 100°C (début d'ébullition) à 110°C au moment de l'arrêt de l'estérification effectué par refroidissement
15 du milieu réactionnel (après avoir distillé environ 95 ml d'eau). On ajoute alors 500,0 g de toluène.

Cette phase organique est neutralisée sous agitation à 50°C pendant 30 minutes par 260,0 g d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 20%. On laisse décanter pendant 2 heures et, après élimination de la phase aqueuse (phase inférieure), on ajoute
20 à la phase organique (phase supérieure) 30 g d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 20%. On agite pendant 30 minutes à 50°C, puis on laisse décanter pendant 2 heures. Après rejet de la phase aqueuse (phase inférieure), la phase organique a une teneur en AA résiduel < 0,1%. Si l'AA résiduel est supérieur à cette valeur, on traite à nouveau la phase organique par 30 g d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à

20% avec les mêmes temps et température d'agitation et de décantation. On ajoute à la phase organique (phase supérieure) 30 g d'eau déminéralisée. On agite pendant 30 minutes à 50°C, puis on laisse décanter pendant 2 heures. Après rejet de la phase aqueuse (phase inférieure), la phase organique a un pH < 9 (papier pH). Si le pH est supérieur à
5 cette valeur, on traite à nouveau la phase organique par 30 g d'eau déminéralisée avec les mêmes temps et température d'agitation et de décantation.

La phase organique est additionnée de 1,0 g d'éther méthylique d'hydroquinone (EMHQ), puis placée en évaporateur rotatif. On distille la phase organique sous vide en portant la température à 80°C, puis à 95°C et en abaissant la pression progressivement à
10 200 mBar, puis 100 mBar jusqu'à élimination complète du toluène (stagnation du volume distillé ; % résiduel de toluène < 0,1%).

On obtient un produit polyacrylate hydroxylé AH-1 ayant les caractéristiques suivantes :

Aspect : limpide
15 Viscosité à 25°C : 900 mPa.s
Indice d'OH du produit : 120,0 mg KOH/g

Uréthane acrylate de référence Ref-U1

Dans un réacteur de 1 litre équipé d'un agitateur à ancre, d'une entrée d'air
20 (barbotage d'air) et d'une sonde thermométrique, on introduit : 834,24 g de l'acrylate hydroxylé AH-1 ci-haut (1,7845 équivalent OH), 2,0 g de BHT, 0,5 g de DOTL. Le mélange étant porté à 60°C, on introduit en 1 heure 164,7 g d'IPDI (1,4871 équivalent NCO) en augmentant régulièrement la température à 90°C. On maintient le mélange à cette
25 température en contrôlant régulièrement l'indice d'isocyanate (INCO), jusqu'à ce que la valeur de ce dernier soit inférieure à 0,5 mg KOH/g. On obtient un uréthane acrylate référencé Ref-U1 ayant les caractéristiques suivantes :

Aspect : limpide (visuel)
Viscosité à 60°C : 2,2 Pa.s

30 Référence 2

Acrylate hydroxylé AH-2

On procède comme pour la référence AH-1 sauf le remplacement du Pentaérythritol par le DiTMP en même quantité molaire, le critère d'arrêt de l'estérification étant un indice d'acide du mélange réactionnel de 52 mg KOH/g (soit 6,7% d'AA résiduel).

On obtient un produit polyacrylate hydroxylé AH-2 ayant les caractéristiques suivantes :

Aspect : limpide

Viscosité à 25°C : 1000 mPa.s

5 Indice OH du produit : 120,0 mg KOH/g

Uréthane acrylate de référence Ref-U2

On procède comme pour la référence Ref-U1 sauf le remplacement de l'acrylate hydroxylé AH-1 par l'acrylate hydroxylé AH-2 en même quantité en équivalent OH. On obtient un uréthane acrylate référencé Ref-U2 ayant les caractéristiques suivantes :

Aspect : limpide

Viscosité à 60°C : 2,3 Pa.s

2) Préparation des produits selon l'invention

15 2.1) Mode opératoire pour exemples selon l'invention

Les rapports r1 et r2 cités ci-dessous dans les exemples correspondent :

- r1, au rapport d'équivalents Acrylate / NH
- r2, au rapport d'équivalents OH / NCO

20 Exemple 1 : Préparation d'un uréthane aminoacrylate-acrylate (UAmAA-1)

Dans un réacteur de 1 litre équipé d'un agitateur à ancre, d'une entrée d'air (barbotage d'air pour l'inhibition de la polymérisation radicalaire), d'une ampoule de coulée et d'une sonde thermométrique, on introduit à température ambiante : 634,66 g de TMPTA (2,144 mole), 2,0 g d'EMHQ (2000 ppm), 2,0 g de TPPte (2000 ppm) et 0,2 g de PTZ (200 ppm).

Le mélange réactionnel est porté progressivement à 50°C jusqu'à dissolution complète des stabilisants. On ajoute alors progressivement par l'ampoule de coulée (goutte à goutte pendant une heure) 160,81 g de NMEA (2,144 mole ; r1 = 3,00). Le mélange réactionnel est maintenu à 50°C jusqu'à conversion complète des amines secondaires, c'est-à-dire jusqu'à un indice d'amine total corrigé du taux d'amine tertiaire $I_{AmT} - I_{Am3} < 0,5$ mg KOH/g, soit pendant environ 2 heures.

On ajoute alors 198,33 g d'IPDI (0,893 mole ; r2 = 1,20) par l'ampoule de coulée en une heure en maîtrisant l'exothermie par une élévation de température de 50 à 100°C, puis on maintient le mélange réactionnel à cette température jusqu'à stabilisation de la viscosité à 60°C et INCO < 0,3 mg KOH/g, soit environ 4 heures.

On obtient un produit UAmAA-1 ayant les caractéristiques suivantes :

Aspect :	limpide
Viscosité :	7,5 Pa.s à 60°C
Taux d'acrylate :	4,31 mEq/g
5 Taux d'aminoacrylate :	2,16 mEq/g (soit un indice d'amine de 121 mg KOH/g)
Fonctionnalité moyenne en nombre :	4,80 acrylates par mole.

Exemple 2 : Préparation d'un uréthane aminoacrylate-acrylate (UAmAA-2)

On procède comme dans l'exemple 1 sauf le remplacement du TMPTA par le
10 DiTMPTA en même quantité molaire avec $r_1 = 4,0$ et $r_2 = 1,2$.

Exemple 3 : Préparation d'un uréthane aminoacrylate-acrylate (UAmAA-3)

On procède comme dans l'exemple 1 sauf le remplacement du TMPTA par le
PETTA en même quantité molaire avec $r_1 = 4,0$ et $r_2 = 1,2$.

15 Les caractéristiques de ces 3 exemples et des 2 produits de référence sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2 : références et exemples selon l'invention

Paramètre	Unité	Ref-U1	Ref-U2	UAmAA-1	UAmAA-2	UAmAA-3
Acrylate a2)		AH-1	AH-2	TMPTA	DiTMPTA	PETTA
Aminoalcool a1)		-	-	NMEA	NMEA	NMEA
Isocyanate b)		IPDI	IPDI	IPDI	IPDI	IPDI
MM1	g/mole	298	412	296	482	352
MM2	g/mole	-	-	75	75	75
MM3	g/mole	222	222	222	222	222
r1		-	-	3	4	4
r2		1,00	1,00	1,20	1,20	1,20
fa ₂	Eq Acrylate/mole	4	4	3	4	4
fb	Eq NCO/mole	2	2	2	2	2
Mn	g/mole	818	1046	1112,4	1558,8	1246,8
Viscosité (60°C)	Pa.s	2,2	2,1	7,5	13,0	13,2

t_{Aa}	Eq AmAcr/mole	-	-	2,16	1,54	1,92
f_{Acr}	Eq Acr/mole	6	6	4,80	7,20	7,20
d_A	mEq Acr/gramme	7,33	5,74	4,31	4,62	5,77
I_{AmT}	mg KOH/g	0	0	121,0	86,4	108,0

METHODES DE MESURE ET DE CARACTERISATION

Détermination de l'aspect : On observe visuellement le produit à la lumière du jour, à travers

5 un flacon en verre blanc de 60 ml et on distingue si le produit est :

- Limpide : si aucune turbidité, il est comparable à l'eau,
- Voilé : ne permettant plus une vision nette à travers le flacon,
- Trouble : flacon opaque, aucune image ne peut être perçue à travers le flacon.

10 Détermination de la viscosité Noury : On mesure le temps de parcours, dans le liquide à caractériser, d'une bille d'acier soumise à sa gravité. La norme AFNOR XP.T51-213 précise en particulier la géométrie du récipient, le diamètre de la bille (2 mm) et le parcours de la bille (104 mm). Dans ces conditions, la viscosité dynamique est proportionnelle au

15 temps de parcours de la bille, avec un temps de parcours de 1 seconde correspondant à une viscosité de 0,1 Pa.s.

Détermination de l'indice d'hydroxyle I_{OH} : On exprime l'indice d'hydroxyle du produit à caractériser en mg KOH équivalent par gramme de produit. Pour cela, on effectue un dosage acido-basique en retour de l'excès d'anhydride acétique par rapport aux fonctions

20 hydroxy dans les conditions suivantes : un poids exact p de produit (environ 1 gramme) est dissout dans exactement 10 ml de solution acétylante (mélange de 555 ml d'acétate d'éthyle, 60 ml d'anhydride acétique et 7 g d'acide para-toluène sulfonique monohydrate). On laisse réagir pendant 30 minutes à 90°C. Après refroidissement, on ajoute environ 2 ml d'eau qu'on laisse réagir 2 minutes à température ambiante. On ajoute alors environ 10 ml

25 de solution hydrolysante (mélange de 600 ml de pyridine et 400 ml d'eau) qu'on laisse réagir 5 minutes à température ambiante. On ajoute environ 60 ml de solvant (mélange de 666 ml de n-butanol et 333 ml de toluène). On dose ensuite l'excès d'acide acétique (libéré par l'hydrolyse de l'anhydride acétique en excès par rapport aux fonctions hydroxy à acétyler) par de la potasse méthanolique de titre normal N (Eq/l) exact d'environ 0,5 N. Le

30 point équivalent est détecté par une électrode combinée (LiCl METROHM référence

6.0222.100) asservissant une burette automatique (appareil de titration automatique « 716 DMS Titrino »[®] Metrohm) délivrant le volume équivalent V_E . Un essai à blanc (identique au protocole ci-haut sans le produit à analyser) est également réalisé avec un volume équivalent V_B . On calcule l'indice d'hydroxyle (I_{OH}) par la formule suivante :

$$5 \quad I_{OH} = I_A + [(V_B - V_E) \cdot N \cdot 56,1 / p]$$

avec V_E et V_B en ml, N en Eq/l et p en gramme.

Détermination de l'indice d'acide I_A : On exprime l'indice d'acide du produit à caractériser en milligrammes de potasse équivalente par gramme de produit. Pour cela, on effectue un dosage acido-basique dans les conditions suivantes : un poids exact p de produit (environ 10 grammes) est dissout dans 50 ml d'un mélange toluène / éthanol (2 vol / 1 vol). Après dissolution complète, on dose avec une solution de potasse méthanolique de titre normal N (Eq/l) exact d'environ 0,1 N. Le point équivalent est détecté par une électrode combinée asservissant une burette automatique (appareil de titration automatique « 716 DMS Titrino »[®] Metrohm) délivrant le volume équivalent V_E . Après réalisation d'un essai à blanc (50 ml du mélange toluène / éthanol seul) qui permet de déterminer le volume équivalent V_B , on calcule l'indice d'acide (I_A) par la formule suivante :

$$15 \quad I_A = (V_E - V_B) \cdot N \cdot 56,1 / p$$

avec V_E et V_B en ml, N en Eq / l et p en gramme.

20

Détermination de l'indice d'isocyanate (I_{NCO}) : On exprime l'indice d'isocyanate du produit à caractériser en mg KOH équivalent par gramme de produit. Pour cela, on effectue un dosage acido-basique en retour de l'excès de dibutyle amine par rapport aux fonctions isocyanates dans les conditions suivantes : un poids exact p de produit (environ 1 gramme) est dissout dans environ 50 ml de toluène. Après dissolution complète, on ajoute exactement 15 ml d'une solution de Dibutyle amine ayant un titre d'environ 0,15 N (solution de 20 g de Dibutyle amine dans 1000 ml de Toluène : 20 g/l), puis on laisse réagir 15 min à température ambiante. On dose ensuite l'excès de Dibutyle amine avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de titre normal N (Eq/l) exact d'environ 0,1 N. Le point équivalent est détecté par une électrode combinée (LiCl METROHM référence 6.0222.100) asservissant une burette automatique (appareil de titration automatique « 716 DMS Titrino »[®] Metrohm) délivrant le volume équivalent V_E . Un essai à blanc (15 ml de solution de dibutyle amine additionnée de 50 ml de toluène) est également réalisé avec un volume équivalent V_B . On calcule l'indice d'isocyanate (I_{NCO}) par la formule suivante :

$$35 \quad I_{NCO} = (V_E - V_B) \cdot N \cdot 56,1 / p$$

avec V_E et V_B en ml, N en Eq/l et p en gramme.

Détermination de l'indice d'amine total I_{AmT} : Cet indice d'amine englobe l'amine secondaire résiduelle en cours de réaction (si le cas pour prélèvements), l'amine tertiaire éventuellement portée par l'aminoalcool de départ et l'amine tertiaire de l'aminoacrylate formé. On exprime l'indice d'amine total du produit à caractériser en mg KOH équivalent par gramme de produit. Pour cela, on effectue un dosage acido-basique direct dans les conditions suivantes : un poids exact p de produit (exactement 1 gramme) est dissout dans environ 40 ml d'acide acétique glacial. On dose la basicité par une solution d'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial de titre normal N (en Eq/l) exact d'environ 0,1 N. Le point équivalent est détecté par une électrode de verre (remplie avec une solution de perchlorate de lithium à 1 mole par litre dans l'acide acétique glacial) asservissant une burette automatique (appareil de titration automatique « 716 DMS Titrino »[®] Metrohm) délivrant le volume équivalent V_E . On calcule l'indice d'amine total (I_{AmT}) par la formule suivante :

$$I_{AmT} = V_E \cdot N \cdot 56,1 / p$$

avec V_E en ml, N en Eq/l et p en gramme.

Détermination de l'indice d'amine tertiaire I_{Am3} : On exprime l'indice d'amine tertiaire du produit à caractériser en milligrammes de potasse équivalente par gramme de produit. Pour cela, on effectue un dosage acido-basique direct des fonctions amine tertiaires (après qu'un excès d'anhydride acétique ait converti les amines primaires et secondaires en amides non salifiables par l'acide perchlorique) dans les conditions suivantes : un poids exact p de produit (environ 1 gramme) est introduit dans environ 10 ml d'anhydride acétique. On laisse réagir 5 min à température ambiante, puis on dilue par un ajout d'environ 50 ml de dichlorométhane. On dose alors la basicité par une solution d'acide perchlorique dans le dichlorométhane de titre normal N (en Eq/l) exact d'environ 0,1 N. Le point équivalent est détecté par une électrode de verre (remplie avec une solution de perchlorate de lithium à 1 mole (1 Eq) par litre dans l'acide acétique glacial) asservissant une burette automatique (appareil de titration automatique « 716 DMS Titrino »[®] Metrohm) délivrant le volume équivalent V_E . On calcule l'indice d'amine total (I_{Am3}) par la formule suivante :

$$I_{Am3} = V_E \cdot N \cdot 56,1 / p$$

avec V_E en ml, N en Eq/l et p en gramme.

3) Formulation et évaluation des revêtements (verniss) photoréticulables3.1) Sous lampe fusion

On réalise, par simple mélange à température ambiante, le mélange de composition centésimale suivante :

5 Acrylate : 96,0

DC 1173 : 4,0

On obtient une formulation pour photoréticulation sous lampe UV Fusion, F-fus dont les résultats comparatifs sont rassemblés dans le tableau 3 ci-dessous.

10 Tableau 3 : Photoréticulation par lampe « Fusion »

Paramètre	Unité	Ref-U1	Ref-U2	UAmAA-1	UAmAA-2	UAmAA-3
Réactivité	m/min	55	10	45	50	60
Dureté Persoz	seconde	320	330	207	251	303
Flexibilité	mm	> 25	> 25	10	20	> 25
Résistance acétone	seconde	> 300	> 300	> 300	> 300	> 300
"Curling"	-- à ++	--	+	++	+	-
Retrait	%	9,4	6,0	4,5	2,5	4,4

3.2) Sous lampe LED

On réalise, par simple mélange à température ambiante, le mélange de composition centésimale suivante :

15 Acrylate : 94,5

TPO : 2,5

DETX : 3,0

On obtient une formulation pour photoréticulation sous lampe LED F-led dont les résultats comparatifs sont rassemblés dans le tableau 4 ci-dessous.

20

Tableau 4 : Photoréticulation par lampe « LED »

Paramètre	Unité	Ref-U1	UAmAA-1	UAmAA-2	UAmAA-3
Réactivité	m/min	5	40	20	55
Dureté Persoz	seconde	333	245	274	292
Flexibilité	mm	25	8	10	16
Résistance acétone	seconde	300	300	300	300

Tests et méthodes utilisés

Détermination de la réactivité sous lampe fusion : La formulation F-fus est appliquée en film de 12 µm sur une carte contraste (« Penoparc charts form 1B »[®] Leneta), puis elle est réticulée à l'aide d'une lampe Fusion Hg à 120 W/cm². On mesure la vitesse minimale de passage nécessaire (en m/min) pour obtenir un film sec au toucher.

Détermination de la réactivité sous LED : La formulation F-led est appliquée en film de 12 µm sur une carte contraste (« Penoparc charts form 1B »[®] Leneta), puis elle est réticulée à l'aide d'une lampe LED de longueur d'onde $\lambda = 395$ nm à 12 W/cm². On mesure la vitesse minimale de passage nécessaire (en m/min) pour obtenir un film sec au toucher.

Pour les tests suivants de dureté, flexibilité et de résistance à l'acétone, les films photoréticulés sont laissés en salle climatisée (T = 23°C) pendant 24 heures après réticulation et avant les mesures.

Détermination du « Curling » : La formulation est appliquée en film de 12 µm sur une carte contraste (« Penoparc charts form 1B »[®] Leneta), puis elle est réticulée à l'aide d'une lampe Fusion Hg à 120 W/cm à 5 m/min pour obtenir un film sec au toucher.

On évalue ensuite de façon comparative (semi-quantitative) la courbure des cartes Leneta :

Très recourbée (- -)

Recourbée (-)

Légèrement recourbée (+)

Plane (++)

Détermination du retrait

Préparation du film : La formulation est appliquée en film de 200 µm sur un substrat siliconé anti-adhérent, puis on pré-réticule sous UV à l'aide d'une lampe Fusion Hg à 120 W/cm à 50 m/min. Le film ainsi obtenu est décollé du substrat, puis placé entre 2 plaques de verre pour réticulation complète par 5 passages à 5 m/min sous UV à l'aide d'une lampe Fusion Hg à 120 W/cm.

Mesure des densités : On mesure la densité d_m de l'acrylate monomère avant réticulation (liquide, à 25°C) avec un pycnomètre, puis la densité d_p du polymère après réticulation telle que décrite ci-haut (solide, à 25°C) à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS204 DeltaRAnge®.

5

Calcul du retrait volumique : Le retrait volumique R_v est calculé à l'aide de la formule suivante : $R_v (\%) = 100 \cdot (d_p - d_m) / d_p$.

Détermination de la dureté Persoz selon norme ISO 1522 : La formulation à examiner est appliquée en film de 100 μm sur une plaque en verre et réticulée par une lampe Fusion Hg 120 W/cm à une vitesse de 8 m/min.

On mesure le nombre d'oscillations avant l'amortissement des oscillations (passage de 12° à 4° d'amplitude) d'un pendule au contact de la plaque de verre revêtue, d'après la norme ISO 1522.

15

Détermination de la flexibilité : La formulation est appliquée en film de 100 μm sur une plaque en acier lisse de 25/10 mm d'épaisseur (D-46® Q-Panel), puis réticulée par une lampe Fusion Hg 120 W/cm à une vitesse de 8 m/min.

On courbe la plaque revêtue sur des mandrins cylindriques d'après la norme ISO 1519. On exprime le résultat par la valeur (en mm) du rayon de courbure le plus faible qu'on peut infliger au revêtement sans qu'il ne se fissure, ni se décolle du support.

Détermination de la résistance à l'acétone : La formulation est appliquée en film de 12 μm sur une plaque en verre, puis réticulée par une lampe Fusion Hg 120 W/cm à une vitesse de 8 m/min. On frotte le revêtement avec un chiffon imbibé d'acétone. Le résultat est le temps (exprimé en seconde) au-delà duquel le film se décolle et/ou se désagrège.

Calcul de la masse moléculaire moyenne en nombre M_n : La masse moléculaire moyenne de l'UAmAA est donnée en g/mole (Dalton) par la formule suivante :

30
$$M_n = r_1 \cdot r_2 / f_{a2} \cdot f_b \cdot MM_1 + r_2 \cdot f_b \cdot MM_2 + MM_3$$

MM_1 , MM_2 et MM_3 étant les masses molaires respectives de l'acrylate a_2 , de l'amine hydroxylée (aminoalcool) a_1 et du polyisocyanate b).

Calcul de la fonctionnalité moyenne en nombre en acrylate (en Eq acrylate/mole) :

35
$$f_{\text{Acr}} = r_2 \cdot f_b \cdot (r_1 - 1)$$

Calcul du taux de groupement aminoacrylate (en mEq/g) :

$$t_{Aa} = 1000.r2.fb/M$$

Calcul de la densité d'acrylate (en mEq/g) :

5 $d_A = 1000.r2.fb.(r1-1)/M$

REVENDEICATIONS

1. Uréthane aminoacrylate-acrylate caractérisé en ce qu'il comprend au moins deux fonctions uréthanes liées à un groupement aminoacrylate, ce dernier étant porteur d'un ou de plusieurs groupements acrylates, de préférence d'au moins 2 et plus préférentiellement d'au moins 3 groupements acrylates et en ce qu'il dérive de la réaction de a) un aminoacrylate hydroxylé porteur d'un ou de plusieurs groupements acrylate avec b) un polyisocyanate, les groupements hydroxy étant en excès par rapport aux groupements isocyanates du polyisocyanate b) avec,
- 5
- 10 - ledit aminoacrylate a) étant le produit d'addition de a1) un aminoalcool porteur d'un groupement hydroxy et d'un groupement amine secondaire et en option porteur à la fois d'un groupement amine secondaire et tertiaire, sur a2) au moins un acrylate multifonctionnel de fonctionnalité ou de fonctionnalité moyenne en nombre en acrylates f_{a2} allant de 2 à 6 par mole, avec a2) étant en excès stœchiométrique de groupements acrylates par rapport aux groupements amine secondaire -NH dudit aminoalcool a1), avec un rapport $r1$ en groupements $r1 = \text{acrylate}/\text{NH} > 1$, en particulier d'au moins 1,2, plus particulièrement d'au moins 1,5 et encore plus particulièrement d'au moins 2,
- 15
- le rapport $r2$ en groupements $r2 = \text{OH}/\text{NCO} > 1$ et jusqu' à 1,4, en particulier allant de 1,05 à 1,4 et de préférence de 1,05 à 1,2,
- 20
- ledit uréthane aminoacrylate-acrylate contenant un taux t_{Aa} en groupements aminoacrylates, exprimé en milliéquivalent par gramme (mEq/g) dudit uréthane aminoacrylate-acrylate allant de 0,3 à 6,0 et de préférence de 0,4 à 5,0 et plus préférentiellement de 0,6 à 4,0.
- 25
2. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a une densité d_A de groupements acrylates allant de 0,4 à 12,0, de préférence de 1,3 à 12, plus préférentiellement de 2 à 12 mEq/g dudit uréthane aminoacrylate-acrylate.
3. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il a une fonctionnalité moyenne en nombre en acrylate f_{Acr} allant de 0,4 à 60, de préférence de 1 à 15, plus préférentiellement de 2 à 15, plus préférentiellement de 3 à 10 acrylates par mole dudit uréthane aminoacrylate-acrylate.
- 30
4. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport $r1$ en groupements $r1 = \text{acrylate}/\text{NH}$ varie de $f_{a2}/(f_{a2}-1)$ à $2.f_{a2}$, de préférence de $f_{a2}/(f_{a2}-2)$ à $1,5.f_{a2}$ quand f_{a2} est d'au moins 3, avec f_{a2} étant la fonctionnalité

ou fonctionnalité moyenne en nombre, si mélange, dudit acrylate a2) exprimée en acrylate/mole de a2).

5 5. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit polyisocyanate b) a une fonctionnalité fb ou fonctionnalité moyenne en nombre allant de 2 à 4, de préférence de 2 à 3,5.

6. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit polyisocyanate est sélectionné parmi les polyisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ou leurs dérivés trimères biurets ou triisocyanurates ou lesdits polyisocyanates modifiés allophanates.

10 7. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit aminoalcool a1) est sélectionné parmi les aminoalcools définis par la formule générale suivante : R_1-NH-R_2-OH , avec R_1 étant alkyle en C_1 à C_4 et R_2 étant un alkylène en C_2 à C_{12} , de préférence en C_2 à C_6 ou cycloalkylène ou aralkylène.

15 8. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon la revendication 7, caractérisé en ce que ledit aminoalcool est choisi parmi : N-méthyl éthanol amine, N-isobutyl éthanol amine, N-éthyl éthanol amine, N-butyl éthanol amine, N-(2-Hydroxyéthyl)Pipérazine).

20 9. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit acrylate multifonctionnel a2) est un monomère acrylate multifonctionnel qui est un ester acrylate d'un alkylène polyol en C_2 à C_{10} , ledit alkylène pouvant comprendre une liaison éther ou d'un polyol cycloaliphatique, lesdits polyols ayant une fonctionnalité allant de 2 à 6.

25 10. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ledit acrylate multifonctionnel a2) est un mélange d'au moins deux acrylates multifonctionnels et en option ledit aminoalcool a1) est également un mélange d'au moins deux aminoalcools.

11. Uréthane aminoacrylate-acrylate selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il a une viscosité à 60°C mesurée par la méthode Noury selon la norme AFNOR XP.T51-213, variant de 1 à 20 et de préférence de 5 à 15 Pa.s.

30 12. Procédé de préparation d'un uréthane aminoacrylate-acrylate tel que défini selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

i) préparation dudit aminoacrylate hydroxylé a) par réaction d'addition de Michael dudit aminoalcool a1) sur ledit acrylate multifonctionnel a2), ce dernier étant en excès stœchiométrique par rapport aux groupements NH dudit aminoalcool a1) avec le rapport de groupements $r1 = \text{acrylates}/\text{N-H}$ étant > 1 , en particulier d'au

- moins 1,2, plus particulièrement d'au moins 1,5 et encore plus particulièrement d'au moins 2,0
- ii) réaction dudit aminoacrylate a) de l'étape i) avec ledit polyisocyanate b) avec un rapport $r_2 = \text{OH/NCO}$ allant de 1,05 à 1,40, de préférence de 1,05 à 1,20 pour obtenir ledit uréthane aminoacrylate-acrylate.
- 5
13. Composition réticulable de liant organique, caractérisée en ce qu'elle comprend comme liant, au moins un uréthane acrylate tel que défini selon l'une des revendications 1 à 11 ou obtenu par un procédé tel que défini selon la revendication 12.
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus dudit liant au moins un diluant réactif choisi parmi les monomères (méth)acrylates mono ou multifonctionnels, de préférence parmi les monomères acrylates multifonctionnels, plus particulièrement lesdits monomères multifonctionnels ayant une fonctionnalité allant de 2 à 6, de préférence de 2 à 4.
- 10
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'elle est réticulable par rayonnement ou par voie peroxyde ou par voie mixte ou par voie d'addition de Michael avec une polyamine.
- 15
16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle est réticulable sous rayonnement choisi parmi, UV, LED, laser, faisceau d'électrons, en particulier LED.
- 20
17. Composition selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition de revêtement, en particulier d'encre, vernis, peinture ou d'adhésif ou une composition pour impression 3D ou pour fabrication d'objets 3D par couches successives, d'agents d'étanchéité, de scellement chimique, de béton ou de composite.
18. Utilisation d'un uréthane aminoacrylate-acrylate tel que défini selon l'une des revendications 1 à 11 ou obtenu par un procédé tel que défini selon la revendication 12 dans des compositions réticulables.
- 25
19. Utilisation telle que définie selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle concerne les revêtements, l'impression 3D, la fabrication d'objets 3D par couches successives, les agents d'étanchéité, le scellement chimique, le béton ou les composites.
- 30
20. Utilisation telle que définie selon la revendication 18 ou 19, caractérisée en ce que ledit uréthane aminoacrylate-acrylate est utilisé comme agent synergiste de réticulation dans des compositions réticulables sous rayonnement, en particulier UV, laser ou LED, en particulier LED.

21. Utilisation selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisée en ce que ledit uréthane aminoacrylate-acrylate est utilisé comme liant agent synergiste de réticulation sous UV.

22. Produit fini réticulé, caractérisé en ce qu'il dérive de la réticulation d'au moins un uréthane aminoacrylate-acrylate tel que défini selon l'une des revendications 1 à 11 ou obtenu par le procédé tel que défini selon la revendication 12 ou d'une composition réticulable le contenant selon l'une des revendications 13 à 17.

23. Produit tel que défini selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'il est choisi parmi : revêtement, en particulier peinture, vernis, encre, adhésif ou parmi produit obtenu par impression 3D, produit 3D obtenu par couches successives, joint d'étanchéité ou de scellement chimique ou béton ou composite.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/67 C08G18/75 C09D175/16
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C09D
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/005351 A2 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTU [US]; NARAYAN-SARATHY SRIDEVI [US]; GOU) 11 January 2007 (2007-01-11) paragraphs [0001], [0016] - [0028], [0045] - [0053], [0061], [0064] example 3	1-23
A	FR 3 011 840 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 April 2015 (2015-04-17) the whole document	1-23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 31 May 2016	Date of mailing of the international search report 16/06/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lartigue, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050910

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007005351	A2	11-01-2007	
		AR 056405 A1	10-10-2007
		BR PI0612844 A2	01-03-2011
		CA 2613201 A1	11-01-2007
		CN 101213073 A	02-07-2008
		EP 1896252 A2	12-03-2008
		US 2007004815 A1	04-01-2007
		WO 2007005351 A2	11-01-2007

FR 3011840	A1	17-04-2015	
		FR 3011840 A1	17-04-2015
		WO 2015055935 A1	23-04-2015

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050910

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08G18/67 C08G18/75 C09D175/16 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C09D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2007/005351 A2 (ASHLAND LICENSING & INTELLECTU [US]; NARAYAN-SARATHY SRIDEVI [US]; GOU) 11 janvier 2007 (2007-01-11) alinéas [0001], [0016] - [0028], [0045] - [0053], [0061], [0064] exemple 3 -----	1-23
A	FR 3 011 840 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 avril 2015 (2015-04-17) le document en entier -----	1-23
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 31 mai 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/06/2016
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lartigue, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050910

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007005351	A2	11-01-2007	AR 056405 A1 10-10-2007
			BR PI0612844 A2 01-03-2011
			CA 2613201 A1 11-01-2007
			CN 101213073 A 02-07-2008
			EP 1896252 A2 12-03-2008
			US 2007004815 A1 04-01-2007
			WO 2007005351 A2 11-01-2007

FR 3011840	A1	17-04-2015	FR 3011840 A1 17-04-2015
			WO 2015055935 A1 23-04-2015
