

⑤④ **MATÉRIAUX ÉLASTIQUES PRÉPARÉS À PARTIR DE COMPOSITIONS LIQUIDES DURCIS-**
SABLES PAR ÉNERGIE.

②② **Date de dépôt :** 01.04.20.

③③ **Priorité :**

⑥⑥ **Références à d'autres documents nationaux
apparentés :**

☐ **Demande(s) d'extension :**

⑦① **Demandeur(s) :** *ARKEMA FRANCE SA — FR.*

④③ **Date de mise à la disposition du public
de la demande :** 08.10.21 Bulletin 21/40.

④⑤ **Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention :** 08.07.22 Bulletin 22/27.

⑤⑥ **Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :**

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② **Inventeur(s) :** *WEINERT Zackariah.*

⑦③ **Titulaire(s) :** *ARKEMA FRANCE SA.*

⑦④ **Mandataire(s) :** *ARKEMA FRANCE.*



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAUX ÉLASTIQUES PRÉPARÉS À PARTIR DE COMPOSITIONS LIQUIDES DURCISSABLES PAR ÉNERGIE

Domaine de l'Invention

[0001] La présente invention concerne des compositions qui sont liquides à température ambiante et capables d'être durcies, en particulier par durcissement par énergie, pour fournir des matériaux élastiques (élastomères).

Contexte de l'Art Connexe

[0002] Le durcissement par énergie (EC) fait référence à la conversion d'une composition durcissable (qui peut être également désignée comme une "résine") en un polymère à l'aide d'une source d'énergie telle qu'un faisceau d'électrons (EB), une lampe ultraviolet (UV), ou une diode lumineuse (LED). Une composition qui est capable d'être polymérisée par exposition à une telle source d'énergie peut être désignée comme une composition durcissable par énergie. Un matériau qui est préparé par polymérisation d'une composition durcissable avec EB, UV, ou LED peut être considéré comme un matériau durci par énergie.

[0003] Un large éventail de propriétés de matériau est potentiellement accessible avec une technologie de durcissement par énergie. Cette ampleur est évidente compte tenu des nombreuses applications qui utilisent des compositions durcissables par énergie : les revêtements pour bois, les revêtements pour plastique, les revêtements pour verre, les revêtements pour métal, les films de finition, les revêtements de performance mécanique, les revêtements durs durables, les encres pour jet d'encre, les encres flexographiques, les encres d'écran, les vernis sur-imprimés, les résines en gel pour les ongles, les matériaux dentaires, les adhésifs sensibles à la pression, les adhésifs de stratification, les composants d'affichage électronique, les résines photosensibles, les résines d'impression 3D, et plus. Cependant, l'industrie travaille constamment pour accéder à un nouvel "espace de propriété matérielle" qui était précédemment hors d'atteinte pour des compositions durcissables par énergie et des matériaux préparés à partir de celles-ci. L'espace de propriété fait référence à des combinaisons de propriétés de matériaux différentes compte tenu de certaines contraintes. Pour certaines utilisations finales, des matériaux durcis par énergie présentant des propriétés élastomères seraient de grand intérêt. Cependant, des compositions durcissables par énergie qui sont liquides à température ambiante et également capables d'être durcies par énergie pour donner des matériaux élastiques n'ont à ce jour pas été largement explorées ou développées.

[0004] Afin d'atteindre la résilience souhaitée dans un élastomère, un matériau doit 1) se déformer sous contrainte et 2) revenir rapidement à sa forme d'origine après que la contrainte a été retirée. Dans un matériau polymérique, la réticulation entre les chaînes de polymère diminue sa capacité à se déformer. Ainsi, trop de réticulation empêchera une quelconque résilience. D'un autre côté, une réticulation est requise pour que le matériau revienne à sa forme d'origine après que la contrainte a été retirée. Pour une composition donnée, il existe une densité de réticulation qui fournit une résilience optimale. Une élongation de matériau est aussi hautement dépendante de la densité de réticulation ; une réticulation diminue l'élongation. La densité de réticulation requise pour le rebondissement est suffisante pour limiter fortement l'élongation. Pour cette raison, le défi majeur dans la formulation d'une composition durcissable par énergie qui est capable de fournir un matériau élastique une fois durcie est d'obtenir simultanément une élongation élevée et une résilience élevée.

Résumé de l'invention

[0005] Un aspect de la présente invention est un matériau élastique présentant une élongation supérieure à 150 % mesurée selon la norme ASTM D638-02a, une résilience supérieure à 12 % telle que mesurée selon la norme ASTM D2632-01 (réapprouvée en 2008), et une dureté Shore A d'au moins 10 telle que mesurée selon la norme ASTM D2240-15e1 (sauf indication contraire dans la méthode ASTM, les propriétés précédentes ont chacune été mesurées à 25 °C). Le matériau élastique est un produit de réaction durci par énergie d'une composition durcissable qui est un liquide à 25 °C et qui est composée des, est constituée essentiellement des, ou est constituée des composants a), b) et c) :

Composant a) : 43 à 89,9 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate n'ayant pas plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule en moyenne, la masse moléculaire moyenne en nombre du composant a) dans son ensemble tel que mesurée à l'aide de chromatographie à perméation de gel et des références de polystyrène étant d'au moins 10 000 Daltons ;

Composant b) : 10 à 55 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'au moins un monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 500 Daltons et ayant un unique groupe fonctionnel (méth)acrylate par molécule ;

Composant c) : 0,1 à 10 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'au moins un monomère fonctionnalisé par multi(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 Daltons et ayant au moins deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule.

[0006] Comme il sera expliqué plus en détails ultérieurement, la composition durcissable peut éventuellement contenir un ou plusieurs composants supplémentaires, en particulier un système d'initiateur tel qu'un ou plusieurs photoinitiateurs.

[0007] **Description Détaillée des Modes de Réalisation de l'Invention**

[0008] Tel qu'utilisé ici, le terme « groupe fonctionnel (méth)acrylate » désigne soit un groupe fonctionnel acrylate, soit un groupe fonctionnel méthacrylate. Lorsqu'il n'est pas suivi par la phrase « groupe fonctionnel », le terme « (méth)acrylate » désigne un composé chimique qui contient au moins un groupe fonctionnel acrylate par molécule ou au moins un groupe fonctionnel méthacrylate par molécule. « (Méth)acrylate » peut aussi désigner un composé chimique qui contient à la fois au moins un groupe fonctionnel acrylate et au moins un groupe fonctionnel méthacrylate. « Fonctionnalité » fait référence au nombre de groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. Il ne désigne aucun autre groupe fonctionnels outre des groupes fonctionnels (méth)acrylate sauf mention explicite. Par exemple, on entend par un monomère difonctionnel un monomère doté de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. D'autre part, on entend par un alcool trifonctionnel un composé doté de trois groupes hydroxyle par molécule et aucun groupes (méth)acrylate. Le terme « oligomère » est compris comme désignant une substance organique qui contient une pluralité de motifs répétitifs (par ex., des motifs répétitifs oxyalkylène) et une polydispersité (M_w/M_n) supérieure à 1. Un monomère peut contenir ou peut ne pas contenir une pluralité de motifs répétitifs, mais est une molécule distincte, individuelle. Par exemple l'acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle contient deux motifs répétitifs oxyéthylène, mais est considéré comme étant un monomère plutôt qu'un oligomère puisque c'est un composé ayant une structure définie plutôt qu'un mélange de composés liés de manière structurale ayant une distribution de masses moléculaires (et ainsi une polydispersité > 1).

[0009] Tel qu'utilisé ici, le terme « matériau élastique » désigne un matériau présentant une ou plusieurs propriétés élastomères telles que, qualitativement, une élongation élevée, une résistance élevée, une ténacité élevée, une élasticité élevée, et/ou une récupération élastique élevée. Quantitativement, ces propriétés varieront en fonction des spécificités de l'application d'utilisation finale pour le matériau élastique. L'élongation désigne la déformation totale d'un échantillon avant rupture. Une élongation élevée peut être > 75, 150, 225 ou 300 % lorsque testée selon la norme ASTM D638-02a. La résilience désigne la hauteur de rebondissement d'un objet qui rebondit de la surface du matériau, exprimée en un pourcentage de la hauteur d'origine de l'objet. Une résistance élevée peut être > 10, 20, 30 ou 40 % lorsque testée selon la norme ASTM D2632-01 (réapprouvée en 2008). La ténacité désigne l'intégration d'une courbe de contrainte/effort de traction et l'élasticité désigne la déformation maximale à laquelle un matériau

peut être étiré et encore revenir à sa forme d'origine. Une élasticité élevée peut être de 100, 200 ou 300 % lorsque testée selon la norme ASTM D638-02a. De plus, une vitesse rapide de récupération est également souhaitée. Ces propriétés de matériaux ne sont pas sans lien. Par exemple, toutes choses égales par ailleurs, une élongation plus élevée signifie généralement une ténacité plus élevée, tandis qu'une bonne récupération élastique est associée à une bonne résilience.

- [0010] Généralement parlant, un matériau élastique conformément à l'invention présente une élongation supérieure à 150 % telle que mesurée selon la norme ASTM D638-02a, une résilience supérieure à 12 % telle que mesurée selon la norme ASTM D2632-01 (réapprouvée en 2008), et une dureté Shore A d'au moins 10 telle que mesurée selon la norme ASTM D2240-15e1. De telles propriétés peuvent être ajustées et variées tel que souhaité en choisissant et en combinant différents ingrédients de la composition durcissable utilisée pour préparer le matériau élastique, tel que décrit ci-après plus en détails. Par exemple, une modification des types et des quantités relatives de substances employées en tant que composant a), b) et c) de la composition durcissable peut conduire à des variations dans l'élongation, la résilience et la dureté Shore A du matériau élastique obtenu à partir de celle-ci.
- [0011] Selon certains modes de réalisation, le matériau élastique peut présenter une élongation supérieure à 200 %, supérieure à 250 %, ou supérieure à 300 % telle que mesurée selon la norme ASTM D638-02a.
- [0012] Dans d'autres modes de réalisation, le matériau élastique peut présenter une résilience supérieure à 20 %, supérieure à 25 %, ou supérieure à 30 % telle que mesurée selon la norme ASTM D2632-01 (réapprouvée en 2008).
- [0013] Le matériau élastique, dans d'autres modes de réalisation de l'invention, peut présenter une dureté Shore A d'au moins 15 ou d'au moins 20 mesurée selon la norme ASTM D2240-15e1. La dureté Shore A peut, par exemple, être non supérieure à 100, non supérieure à 90, non supérieure à 80, non supérieure à 70, ou non supérieure à 60 telle que mesurée selon la norme ASTM D2240-15e1. Par exemple, le matériau élastique peut présenter une dureté Shore A allant de 20 à 60 telle que mesurée selon la norme ASTM D2240-15e1.
- [0014] Dans certains modes de réalisation, le matériau élastique de l'invention peut ne présenter aucune pégosité. Par exemple, le matériau élastique peut présenter une pégosité de sonde non supérieure à 8,2 lb/po², non supérieure à 4,1 lb/po², ou non supérieure à 0,82 lb/po², telle que mesurée selon la norme ASTM D2979-95 à l'aide d'une machine à sonde inversée ChemInstruments® PT-500 dans le mode tension-pic. Sur la base de l'aire de surface de la sonde inversée du PT-500 qui entre en contact avec l'échantillon, 8,2 lb/po² correspond à une lecture de l'instrument de 1,000 lb.
- [0015] La composition durcissable utilisée pour préparer un matériau élastique

conformément à la présente invention est caractérisée comme étant un liquide à température ambiante (par ex., 25 °C). Par exemple, la composition durcissable peut présenter une viscosité à 25 °C non supérieure à 50 000 centipoises, non supérieure à 40 000 centipoises, non supérieure à 30 000 centipoises, ou non supérieure à 20 000 centipoises telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif Brookfield. Tel qu'il est connu dans l'art, différentes méthodes ASTM (telles que ASTM D1084 et ASTM D2556), lesquelles sont toutes assez similaires, peuvent être utilisées pour mesurer la viscosité à l'aide d'un viscosimètre rotatif Brookfield, la taille de tige étant choisie pour que le couple soit compris entre 50 et 70 %. La méthode ASTM particulière sera choisie sur la base de la viscosité de l'échantillon liquide et si liquide est de caractère newtonien ou non-newtonien, parmi éventuellement d'autres facteurs.

Composant a)

- [0016] La composition durcissable utilisée pour préparer un matériau élastique conformément à l'invention contient, en tant que composant a), un ou plusieurs oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate n'ayant pas plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule en moyenne. De quelconques tels oligomères connus dans l'art peuvent être utilisés. Cependant, la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) du composant a) dans son ensemble tel que mesurée à l'aide de chromatographie à perméation de gel et des références de calibration de polystyrène est d'au moins 10 000 Daltons. Ainsi, si la composition durcissable contient un unique tel oligomère, alors sa M_n devrait être d'au moins 10 000 Daltons. Dans des modes de réalisation de l'invention où la composition durcissable contient deux tels oligomères ou plus, il est possible pour un ou plusieurs de tels oligomères d'avoir une M_n inférieure à 10 000 Daltons, à condition qu'au moins un autre tel oligomère présent dans la composition durcissable a une M_n d'au moins 10 000 Daltons et la M_n des multiples oligomères lorsque combinés dans les proportions utilisées dans la composition durcissable est d'au moins 10 000 Daltons.
- [0017] Selon différents modes de réalisation de l'invention, la M_n du composant a) est d'au moins 10 000 Daltons, d'au moins 12 500 Daltons, d'au moins 15 000 Daltons, d'au moins 17 500 Daltons, ou d'au moins de 20 000 Daltons. Dans d'autres modes de réalisation, la M_n du composant a) est non supérieure à 100 000 Daltons, non supérieure à 75 000 Daltons, ou non supérieure à 50 000 Daltons. Par exemple, la M_n du composant a) peut être de 10 000 à 100 000 Daltons ou de 12 500 à 75 000 Daltons.
- [0018] Les oligomères appropriés pour une utilisation en tant que composant a) dans les compositions durcissables de la présente invention peuvent être fonctionnalisés uniquement avec des groupes fonctionnels acrylate, uniquement avec des groupes fonctionnels méthacrylate, ou à la fois avec des groupes fonctionnels acrylate et méthacrylate (par ex., il est possible d'employer un oligomère qui contient à la fois des

groupes fonctionnels acrylate et méthacrylate sur la même molécule). Par exemple, il peut être avantageux dans certaines circonstances d'employer un oligomère ayant un rapport molaire de groupes fonctionnels acrylate:groupes fonctionnels méthacrylate de 1:3 à 3:1, 1:2 à 2:1, ou 1:1,5 à 1,5:1.

- [0019] Généralement, un oligomère peut porter des groupes fonctionnels (méth)acrylate au niveau d'une ou plusieurs terminaisons de la molécule d'oligomère, mais il est également possible pour des groupes fonctionnels (méth)acrylate d'être positionnés le long de la chaîne principale de l'oligomère. La fonctionnalité moyenne de (méth)acrylate de l'oligomère ou du composant a) peut généralement aller jusqu'à 2 (c'est-à-dire, une moyenne de 2 groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule), mais dans d'autres modes de réalisation la fonctionnalité moyenne de (méth)acrylate peut être inférieure à 2, non supérieure à 1,9, non supérieure à 1,8, non supérieure à 1,7, non supérieure à 1,6, ou non supérieure à 1,5. Généralement parlant, l'oligomère ou la combinaison d'oligomères utilisé(e) en tant que composant a) a de manière souhaitable une fonctionnalité moyenne de (méth)acrylate d'au moins 1.
- [0020] Les oligomères appropriés comprennent, mais ne sont pas limités à, des oligomères d'époxy-(méth)acrylate, des oligomères d'uréthane-(méth)acrylate, des oligomères de polyester-(méth)acrylate, des oligomères (méth)acrylique-(méth)acrylate, et des oligomères d'amino-(méth)acrylate. La structure de l'oligomère peut contenir des segments caractéristiques de plus d'une des classes d'oligomères listées ci-dessus. L'oligomère peut contenir à la fois des segments « durs » et « mous » et, en outre, peut être un copolymère à blocs. L'oligomère peut contenir des régions où la structure est similaire à celle de matériaux élastomères communs (par ex., polyuréthane, polyisoprène, polybutadiène, polyisobutylène) ou peut ne contenir aucune similarité structurale par rapport à des élastomères conventionnels.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de l'invention, l'oligomère peut avoir une température de transition vitreuse (T_g) relativement basse telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage. Par exemple, l'oligomère peut avoir une T_g inférieure à 0 °C, inférieure à -10 °C, inférieure à -20 °C, inférieure à -30 °C, inférieure à -40 °C, inférieure à -50 °C, inférieure à -60 °C, ou inférieure à -70 °C.
- [0022] Des exemples d'oligomères d'époxy-(méth)acrylate appropriés comprennent les produits de réaction d'acide acrylique ou méthacrylique ou de mélanges correspondants avec des composés contenant un groupe époxy tels que des éthers ou esters de glycidyle. Les oligomères d'époxy-(méth)acrylate peuvent être fonctionnalisés par hydroxy (c'est-à-dire, contenir un ou plusieurs groupes hydroxy ainsi qu'un ou deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule). Les oligomères d'époxy-(méth)acrylate fonctionnalisés par hydroxyle appropriés comprennent, mais ne sont pas limités à, des composés oligomériques pouvant être obtenus par réaction

d'un composé époxy (tel qu'un oligomère de type résine époxy ou un autre oligomère fonctionnalisé par époxy) avec un acide (méth)acrylique, une ouverture de cycle du groupe époxy par l'acide (méth)acrylique introduisant à la fois la fonctionnalité hydroxyle et (méth)acrylate. Le composé époxy de départ peut, par exemple, avoir une masse moléculaire moyenne en nombre de 10 000 Daltons ou plus, de sorte que l'oligomère d'époxy-(méth)acrylate obtenu à partir de celui-ci avoir également une masse moléculaire moyenne en nombre d'au moins 10 000 Daltons. Des oligomères à masse moléculaire plus élevée de résines époxy bisphénol peuvent être utilisés, par exemple. Il est également possible d'obtenir des oligomères d'époxy-(méth)acrylate à masse moléculaire convenablement élevée par fonctionnalisation d'un oligomère tel qu'un polyoxyalkylèneglycol ou un polybutadiène comportant un à deux groupes époxy et ensuite mise en réaction du ou des groupe(s) époxy avec un acide (méth)acrylique. Des exemples d'époxy-(méth)acrylates fonctionnalisés par hydroxyle comprennent des oligomères d'époxy-(méth)acrylate aliphatiques ayant à la fois une fonctionnalité (méth)acrylate et une fonctionnalité hydroxyle secondaire en raison de l'ouverture de cycle d'un groupe époxy.

[0023] Les oligomères d'uréthane-(méth)acrylate capables d'être utilisés dans les compositions durcissables de la présente invention comprennent des uréthanes à base de polyester polyols et de polyéther polyols aliphatiques et/ou aromatiques et de polyester diisocyanates et de polyéther diisocyanates aliphatiques et/ou aromatiques coiffés par un à deux groupes terminaux (méth)acrylate. Les oligomères d'uréthane-(méth)acrylate appropriés comprennent, par exemple, des oligomères de monoacrylate et de diacrylate d'uréthane à base de polyester aliphatique, des oligomères de monoacrylate et de diacrylate d'uréthane à base de polyéther aliphatique, ainsi que des oligomères de monoacrylate et de diacrylate d'uréthane à base de polyester/polyéther aliphatique.

[0024] Dans divers modes de réalisation, les oligomères d'uréthane-(méth)acrylate peuvent être préparés par mise en réaction de diisocyanates aliphatiques et/ou aromatiques avec des polyester polyols terminés par un groupe OH (y compris des polyester polyols aromatiques, aliphatiques et mixtes aliphatiques/aromatiques), des polyéther polyols (en particulier, des polypropylèneglycols), des polycarbonate polyols, des polycaprolactone polyols, des polydiméthylsiloxane polyols, ou des polybutadiène polyols, ou des combinaisons correspondantes pour former des oligomères fonctionnalisés par isocyanate qui sont ensuite mises à réagir avec des (méth)acrylates fonctionnalisés par hydroxyle tels que des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle (par ex., l'acrylate d'hydroxyéthyle ou le méthacrylate d'hydroxyéthyle) pour fournir un à deux groupes terminaux (méth)acrylate. D'autres procédés synthétiques pour la préparation d'oligomères d'uréthane-(méth)acrylate sont bien connus dans l'art et l'un quelconque

parmi de tels procédés peut être utilisé pour préparer des oligomères appropriés pour une utilisation dans le composant a) de la composition durcissable, conformément à la présente invention.

- [0025] Les oligomères uréthane-acrylate particulièrement préférés appropriés pour une utilisation dans la présente invention comprennent les oligomères formés par la réaction de polyol(s), de diisocyanate(s), et d'acide (méth)acrylique ou de (méth)acrylates d'hydroxyalkyle.
- [0026] Les oligomères de polyester-(méth)acrylate donnés à titre d'exemple comprennent les produits de réaction d'acide acrylique ou méthacrylique ou de mélanges correspondants avec des polyester polyols terminés par un groupe hydroxyle. Le procédé de réaction peut être conduit de sorte que tous les groupes hydroxyle ou seulement une partie des groupes hydroxyle du polyester polyol ont été (méth)acrylés. Les polyester polyols peuvent être préparés par des réactions de polycondensation de composants fonctionnalisés par polyhydroxyle (en particulier, des diols tels que des glycols et des oligoglycols) et de composés fonctionnalisés par acide polycarboxylique (en particulier, des acides et des anhydrides dicarboxyliques). Les composants fonctionnalisés par polyhydroxyle et les composants fonctionnalisés par acide polycarboxylique peuvent avoir chacun des structures linéaires, ramifiées, cycloaliphatiques ou aromatiques et peuvent être utilisés individuellement ou en tant que mélanges. Selon des modes de réalisation préférés, le polyester polyol utilisé pour préparer l'oligomère de polyester-(méth)acrylate a une masse moléculaire moyenne en nombre d'au moins 10 000 Daltons, d'au moins 12 500 Daltons, ou d'au moins 15 000 Daltons.
- [0027] Les oligomères (méth)acrylique-(méth)acrylate appropriés (parfois également désigné dans l'art comme « oligomères acryliques » ou « oligomères (méth)acryliques ») comprennent des oligomères qui peuvent être décrits comme des substances ayant une chaîne principale acrylique oligomérique qui est fonctionnalisée avec un ou deux groupes (méth)acrylate (qui peuvent être au niveau d'une terminaison de l'oligomère ou être pendants à la chaîne principale acrylique). La chaîne principale (méth)acrylique peut être un homopolymère, un copolymère statistique ou un copolymère à blocs composé de motifs répétitifs de monomères (méth)acryliques. Les monomères (méth)acryliques peuvent être un quelconque (méth)acrylate monomérique tel que des (méth)acrylates de C1-C6-alkyle ainsi que des (méth)acrylates fonctionnalisés tels que des (méth)acrylate portant des groupes hydroxyle, acide carboxylique et/ou époxy. Les oligomères (méth)acrylique-(méth)acrylate peuvent être préparés à l'aide de quelconques procédures connues dans l'art, tel qu'en oligomérisant des monomères, au moins une partie desquels étant fonctionnalisée par des groupes hydroxyle, acide carboxylique et/ou époxy (par ex., des (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, un acide (méth)acrylique, un (méth)acrylate de glycidyle) pour obtenir un intermédiaire

d'oligomère fonctionnalisé, qui est ensuite mis à réagir avec un ou plusieurs réactifs contenant un (méth)acrylate pour introduire les groupes fonctionnels (méth)acrylate souhaités.

- [0028] Selon divers aspects de l'invention, la composition durcissable utilisée pour préparer le matériau élastique de l'invention contient un total de 43 à 89,9 % en poids, sur la base du poids combiné des composants a), b) et c), d'un ou plusieurs oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate n'ayant pas plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule en moyenne (c'est-à-dire, le composant a) représente 43 à 89,9 % du poids total des composants a), b) et c)). Dans certains modes de réalisation, le composant a) représente au moins 50 %, au moins 55 %, au moins 60 % ou au moins 65 % en poids des composants a), b) et c) combinés. Dans certains modes de réalisation, le composant a) ne représente pas plus de 85 %, pas plus de 80 %, ou pas plus de 75 % en poids des composants a), b) et c) combinés. Par exemple, dans certains modes de réalisation la composition durcissable peut comprendre 65 à 75 % en poids ou 70 à 75 % en poids au total de tels oligomères, sur la base du poids combiné des composants a), b) et c).

Composant b)

- [0029] La composition durcissable utilisée pour préparer un matériau élastique conformément à l'invention contient, en tant que composant b), un ou plusieurs monomères fonctionnalisés par mono(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 500 Daltons et ayant un unique groupe fonctionnel (méth)acrylate par molécule. De tels composés peuvent également être désignés ici comme « diluants de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel ». De quelconques tels composés connus dans l'art peuvent être utilisés.
- [0030] Des exemples de diluants de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel appropriés comprennent, mais ne se limitent pas à, des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aliphatiques (l'alcool aliphatique pouvant être à chaîne droite, ramifié ou alicyclique et pouvant être un monoalcool, un dialcool ou un polyalcool, à condition que seulement un groupe hydroxyle soit estérifié avec un acide (méth)acrylique) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aromatiques (tels que des phénols, y compris des phénols alkylés) ; des esters de (méth)acrylate d'alcools d'alkylaryle (tels que l'alcool benzylique) ; des esters de mono(méth)acrylate de glycols tels que le diéthylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le tripropylèneglycol, le polyéthylèneglycol, et le polypropylèneglycol) ; les esters de mono(méth)acrylate de monoalkyléthers de glycols ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aliphatiques (l'alcool aliphatique pouvant être à chaîne droite, ramifié ou alicyclique et pouvant être un monoalcool, un dialcool ou un polyalcool, à condition que seulement un groupe hydroxyle de l'alcool aliphatique alcoxylé soit estérifié avec un acide (méth)acrylique) alcoxylés

(par ex., éthoxylés et/ou propoxylés) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aromatiques alcoylés (par ex., éthoxylés et/ou propoxylés)(tels que des phénols alcoylés) ; des mono(méth)acrylates de caprolactone ; et autres.

[0031] Des diluants de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel donnés à titre d'exemple comprennent, mais ne se limitent pas à, le (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle, le (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle alcoylé, le (méth)acrylate de 4-*tert*-butylcyclohexyle, le (méth)acrylate de 2(2-hydroxy)éthyle, le (méth)acrylate de diéthylèneglycol méthyléther, le (méth)acrylate de 2-phénoxyéthyle, le (méth)acrylate de glycidyle, le (méth)acrylate de phénol éthoxylé, le (méth)acrylate de nonylphénol éthoxylé, le mono(méth)acrylate de méthoxy polyéthylèneglycol, le mono(méth)acrylate de polypropylèneglycol le (méth)acrylate de triméthylolpropane formyle cyclique, le (méth)acrylate d'éthoxytriglycol, le (méth)acrylate de stéaryle, le (méth)acrylate de lauryle, l'acrylate de lauryle alcoylé, le (méth)acrylate de cétyle/stéaryle éthoxylé, l'acrylate de phénol alcoylé, le (méth)acrylate d'isobornyle, le (méth)acrylate de 3,3,5-triméthylcyclohexyle, le (méth)acrylate de dicyclopentadiényle, le (méth)acrylate d'allyle, le (méth)acrylate d'allyle propoxylé, le (méth)acrylate de caprolactone, le (méth)acrylate de polyoxyéthylène *p* - cumylphényléther, le (méth)acrylate d'isooctyle, le (méth)acrylate d'isodécyle, le (méth)acrylate de tridécyle, le (méth)acrylate de tétradécyle, le (méth)acrylate de C₁₂-C₁₄ alkyle, et le (méth)acrylate de béhényle.

[0032] Conformément à certains modes de réalisation de l'invention, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, ou au moins 95 % des groupes fonctionnels (méth)acrylate dans le composant b) sont des groupes fonctionnels acrylate (le reste, le cas échéant, étant des groupes fonctionnels méthacrylate). Selon un mode de réalisation, tous les groupes fonctionnels dans le composant b) sont des groupes fonctionnels acrylate.

[0033] Selon certains modes de réalisation de l'invention, le composant b) contient au moins un monomère monofonctionnel à Tg élevée et au moins un monomère monofonctionnel à Tg basse. Tel qu'utilisé ici, « monomère monofonctionnel à Tg élevée » désigne un diluant de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel qui, lorsqu'il est homopolymérisé, produit un polymère ayant une température de transition vitreuse (telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage) supérieure à 25 °C et « monomère monofonctionnel à Tg basse » désigne un diluant de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel qui, lorsqu'il est homopolymérisé, produit un polymère ayant une température de transition vitreuse (telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage) inférieure à 25 °C.

[0034] Le monomère monofonctionnel à Tg élevée peut, par exemple, produire un polymère, lorsqu'il est homopolymérisé, ayant une Tg d'au moins 40 °C, d'au moins

50 °C, d'au moins 60 °C, d'au moins 70 °C, ou d'au moins 75 °C. L'acrylate d'isobornyle est un exemple de monomère monofonctionnel à Tg élevée. Le monomère monofonctionnel à Tg basse peut, par exemple, produire un polymère, lorsqu'il est homopolymérisé, ayant une Tg non supérieure à 10 °C, non supérieure à 0 °C, non supérieure à -10 °C, non supérieure à -20 °C, ou non supérieure à -25 °C. L'acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle est un exemple de monomère monofonctionnel à Tg basse. Dans certains modes de réalisation, la différence entre de telles températures de transition vitreuse (c'est-à-dire, la différence entre la Tg du monomère monofonctionnel à Tg élevée lorsqu'il homopolymérisé et la Tg du monomère monofonctionnel à Tg basse) est d'au moins 50 °C, d'au moins 60 °C, d'au moins 70 °C, d'au moins 80 °C, d'au moins 90 °C ou d'au moins 100 °C.

- [0035] Les quantités relatives des monomères monofonctionnels à Tg élevée et basse dans la composition durcissable peuvent être modifiées comme souhaité en fonction, par exemple, des propriétés de l'oligomère ou des oligomères également présents dans la composition durcissable et des propriétés (par ex., la dureté) souhaitées dans le matériau élastique tenu à partir de la composition durcissable. Généralement parlant, cependant, le rapport en masse du ou des monomère(s) monofonctionnel(s) à Tg élevée au(x) monomère(s) monofonctionnel(s) à Tg basse dans la composition durcissable peut être de manière appropriée de 1 : 10 à 10 : 1, de 1 : 5 à 5 : 1, de 1 : 4 à 4 : 1, de 1 : 3 à 3 : 1, ou de 1 : 2 à 2 : 1. Généralement parlant, la dureté Shore A du matériau élastique peut être augmentée en augmentant la quantité de monomère monofonctionnel à Tg élevée par rapport à la quantité de monomère monofonctionnel à Tg basse, si toutes les autres caractéristiques de la composition durcissable sont maintenues constantes.
- [0036] Le composant b) peut comprendre un ou plusieurs monomères de type (méth)acrylate monofonctionnel qui fonctionnent comme des promoteurs d'adhérence. Un promoteur d'adhérence est une substance qui peut augmenter l'adhérence du matériau élastique obtenu à partir de la composition durcissable à un substrat (en particulier à une surface d'un substrat). Des promoteurs d'adhérence fonctionnalisés par (méth)acrylate donnés à titre d'exemple comprennent, mais ne se limitent pas à, des esters (méth)acrylés d'acide (méth)acrylique, des esters (méth)acrylés d'acide sulfurique, des esters (méth)acrylés d'acide phosphorique, et un quelconque autre acide organique (méth)acrylé ou acide inorganique (méth)acrylé.
- [0037] Selon divers aspects de l'invention, la composition durcissable utilisée pour préparer le matériau élastique de l'invention contient un total de 10 à 55 % en poids, sur la base du poids combiné des composants a), b) et c), d'un ou plusieurs diluants de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel. C'est-à-dire que le composant b) peut comprendre 10 à 55 % en poids du poids total des composants a), b) et c) combinés.

Selon certains modes de réalisation, la composition durcissable contient un total d'au moins 12 %, d'au moins 15 %, ou d'au moins 18 % et/ou pas plus de 35 % ou pas plus de 30 % en poids au total de diluants de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel. Par exemple, dans certains modes de réalisation la composition durcissable peut comprendre 18 à 30 % en poids ou 18 à 25 % en poids au total de tels diluants de monomère de type (méth)acrylate monofonctionnel.

Composant c)

- [0038] La composition durcissable utilisée pour préparer un matériau élastique conformément à l'invention contient, en tant que composant c), un ou plusieurs monomères fonctionnalisés par multi(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 Daltons et au moins deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. De tels monomères peuvent fonctionner en tant que agents de réticulation pendant le durcissement de la composition durcissable pour former un matériau élastique conformément à des aspects de l'invention. De quelconques tels composés connus dans l'art peuvent être utilisés. Le monomère fonctionnalisé par multi(méth)acrylate peut contenir deux, trois, quatre, cinq groupes fonctionnels (méth)acrylate ou plus par molécule, par exemple. Même si les groupes fonctionnels peuvent être uniquement des groupes fonctionnels acrylate, uniquement des groupes fonctionnels méthacrylate à la fois des groupes fonctionnels acrylate et méthacrylate, dans certains modes de réalisation de l'invention, au moins 50 %, au moins 60 %, au moins 70 %, au moins 80 %, au moins 90 %, ou au moins 95 % des groupes fonctionnels (méth)acrylate dans le composant c) sont des groupes fonctionnels acrylate (le reste, le cas échéant, étant des groupes fonctionnels méth)acrylate). Selon un mode de réalisation, tous les groupes fonctionnels dans le composant c) sont des groupes fonctionnels acrylate.
- [0039] Des monomères fonctionnalisés par multi(méth)acrylate appropriés comprennent les (méth)acrylates de polyols et de polyols alcoxylés, à condition que deux des groupes alcool ou plus sur le polyol ou le polyol alcoxylé ont été estérifiés avec un acide (méth)acrylique.
- [0040] Des exemples de monomères fonctionnalisés par di(méth)acrylate appropriés comprennent : les di(méth)acrylates d'éthylèneglycol, de diéthylèneglycol, de triéthylèneglycol, et de tétraéthylèneglycol (par ex., un di(méth)acrylate de tétraéthylèneglycol) ; les di(méth)acrylates de polyéthylèneglycols, les polyéthylèneglycols ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 150 à 250 Daltons (par ex., les di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol) ; les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol (par ex., les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol) ; les (méth)acrylates de 1,6-hexanediol (par ex., les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol) ; les di(méth)acrylates de néopentylglycol (par ex., un di(méth)acrylate de néopentylglycol) ; les di(méth)acrylates de

1,3-butylèneglycol (par ex., les di(méth)acrylates de 1,3-butylèneglycol) ; les di(méth)acrylates de bisphénol A éthoxylé contenant 1 à 25 motifs oxyéthylène par molécule (par ex., le bisphénol A éthoxylé avec 1 à 35 équivalents d'oxyde d'éthylène et ensuite (méth)acrylé) ; et des combinaisons correspondantes.

- [0041] Les compositions durcissables employées dans la présente invention peuvent comprendre un ou plusieurs composés fonctionnalisés par (méth)acrylate comprenant trois groupes fonctionnels (méth)acrylate ou plus par molécule.
- [0042] Les composés fonctionnalisés par (méth)acrylate comprenant trois groupes fonctionnels (méth)acrylate ou plus par molécule peuvent être des esters de (méth)acrylate de polyols (alcools polyhydriques) ou de polyols alcoxylés contenant trois groupes hydroxyle ou plus par molécule, à condition qu'au moins trois des groupes hydroxyle soient (méth)acrylés.
- [0043] Des exemples spécifiques de polyols appropriés comprennent la glycérine, la glycérine alcoxylée, le triméthylolpropane, le triméthylolpropane alcoxylé, le ditriméthylolpropane, le ditriméthylolpropane alcoxylé, le pentaérythritol, le pentaérythritol alcoxylé, le dipentaérythritol, le dipentaérythritol alcoxylé, les alcools de type sucre et les alcools de type sucre alcoxylés. De tels polyols peuvent être entièrement ou partiellement estérifiés (avec de l'acide (méth)acrylique, de l'anhydride (méth)acrylique, du chlorure de (méth)acryloyle ou autre), à condition que le produit obtenu à partir de ceux-ci contienne au moins trois groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. Tel qu'utilisé ici, le terme « alcoxylé » fait référence à des composés dans lesquels un ou plusieurs époxydes tels que l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ont été mis à réagir avec des groupes contenant un hydrogène actif (par ex., des groupes hydroxyle) d'un composé de base, tel qu'un polyol, pour former un ou plusieurs fragments oxyalkylène. Par exemple, de 1 à 25 mole(s) d'époxyde peu(ven)t être mises à réagir par mole de composé de base.
- [0044] Des composés fonctionnalisés par (méth)acrylate contenant trois groupes fonctionnels (méth)acrylate ou plus par molécule donnés à titre d'exemple peuvent comprendre le triacrylate de triméthylolpropane ; le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé ; le triacrylate de tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate ; le triacrylate de pentaérythritol ; le triacrylate de pentaérythritol éthoxylé ; le triacrylate de pentaérythritol propoxylé, le triacrylate de glycéryle, le triacrylate de glycéryle éthoxylé, le triacrylate de glycéryle propoxylé ; le tétraacrylate de ditriméthylolpropane ; le tétraacrylate de ditriméthylolpropane éthoxylé ; le tétraacrylate de ditriméthylolpropane propoxylé ; le tétraacrylate de pentaérythritol ; le tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé ; le tétraacrylate de pentaérythritol propoxylé ; le pentaacrylate de dipentaérythritol ; le pentaacrylate de dipentaérythritol éthoxylé ; le pentaacrylate de dipentaérythritol propoxylé ; et des com-

binaisons correspondantes.

- [0045] Des monomères de type (méth)acrylate contenant deux groupes fonctionnels (méth)acrylate ou plus par molécule donnés à titre d'exemple comprennent, mais ne se limitent pas à, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé, le diméthacrylate de triéthylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol, le diméthacrylate de polyéthylèneglycol, le diacrylate de 1,4-butanediol, le diméthacrylate de 1,4-butanediol, le diacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diméthacrylate de 1,6-hexanediol, le diacrylate de néopentylglycol, le diméthacrylate de néopentylglycol, le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (600), le diacrylate de polyéthylèneglycol (200), le diméthacrylate de 1,12-dodécanediol, le diacrylate de tétraéthylèneglycol, le diacrylate de triéthylèneglycol, le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol, le diacrylate de tripropylèneglycol, le diacrylate de polybutadiène, le diacrylate de méthylpentanediol, le diacrylate de polyéthylèneglycol (400), le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₂, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₃, le diacrylate de bisphénol A éthoxylé₃, le diméthacrylate de cyclohexanediméthanol, le diacrylate de cyclohexanediméthanol, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₁₀, le diacrylate de dipropylèneglycol, un ester acrylique, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₄, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₆, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₈, le diacrylate d'hexanediol alcoxylé, le diacrylate de cyclohexanediméthanol alcoxylé, le diacrylate de dodécane, le diacrylate de bisphénol A éthoxylé₄, le diacrylate de bisphénol A éthoxylé₁₀, le diméthacrylate de polyéthylène glycol (400), le NPG-hydroxypivaldéhyde acide adipique, le diméthacrylate de polypropylèneglycol (400), un diacrylate métallique, un diacrylate métallique modifié, un diméthacrylate métallique, un polybutadiène méthacrylé, le diacrylate de néopentylglycol propoxylé₂, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₃₀, le diacrylate de bisphénol A éthoxylé₃₀, le diacrylate de néopentylglycol alcoxylé, le diméthacrylate de polyéthylèneglycol, le diacrylate de 1,3-butylèneglycol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diacrylate de 1,6-hexanediol, le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₂, le diacrylate de dipropylèneglycol, le diacrylate de bisphénol A éthoxylé₄, le diacrylate de polyéthylèneglycol (600), le diacrylate de tricyclodécanediméthanol, le diacrylate de néopentylglycol propoxylé₂, un diacrylate aliphatique alcoxylé, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de triméthylolpropane, le triacrylate de tris(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₂₀, le triacrylate de pentaérythritol, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₃, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé₃, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₆, le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé₆, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₉, l'isocyanurate de triallyle, un ester d'acrylate tri-

fonctionnel alcoxylé, un ester de méthacrylate trifonctionnel, un ester d'acrylate trifonctionnel, le triacrylate de glycéryle propoxylé₃, le triacrylate de glycéryle hautement propoxylé_{5,5}, le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₁₅, un ester d'acide phosphorique trifonctionnel, un ester d'acide acrylique trifonctionnel, un ester d'acide sulfurique trifonctionnel, le tétraacrylate de pentaérythritol, le tétraacrylate de ditriméthylolpropane, le tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé₄, le tétraacrylate de polyoxyéthylène pentaérythritol, le pentaacrylate de dipentaérythritol, un ester de pentaacrylate, et divers époxy-(méth)acrylates. Les monomères de réticulation préférés peuvent être difonctionnels, trifonctionnels ou avoir une fonctionnalité plus élevée mais la charge doit être ajustée en conséquence. Généralement parlant, plus la fonctionnalité moyenne du composant c) est élevée, plus des quantités relativement basses de tels monomères de réticulation sont préférées. Si uniquement des monomères de réticulation difonctionnels sont utilisés, par exemple, il est préféré d'employer une charge de 2 à 10 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c). Comme autre exemple, si seulement des monomères de réticulation trifonctionnels sont présents dans le composant c), les charges préférées comprennent la plage de 0,1 à 4 % en poids sur la base du poids total des composants a), b) et c), et des plages de charge encore plus petites sont préférées pour des monomères de réticulation hautement fonctionnalisés.

Composant d)

[0046] La composition durcissable utilisée pour préparer un matériau élastique conformément à la présente invention peut également éventuellement comprendre un système d'initiateur en tant que composant d). Le système d'initiateur comprend une ou plusieurs substances capables d'initier un durcissement (une polymérisation) des composants a), b) et c) (indépendamment ou en coopération avec d'autres substances), notamment en réponse à des stimuli externes tels que de la chaleur ou de la lumière. Par exemple, la composition durcissable peut comprendre un ou plusieurs photoinitiateur(s) dans le but d'initier la polymérisation des composants fonctionnalisés par (méth)acrylate de la composition durcissable par exposition à de la lumière. Un ou des photoinitiateur(s) sera/seront avantageusement inclus à chaque fois que la composition durcissable est destinée à être polymérisée par un rayonnement ultraviolet (UV) ou un rayonnement actinique visible (c'est-à-dire, durcie par une ampoule UV ou une LED). Les compositions durcissables destinées à être polymérisées par un faisceau d'électrons (EB – electron beam) ne comprendront habituellement pas un photoinitiateur. Une composition durcissable donnée à titre d'exemple peut contenir, par exemple, 0 à 20 %, 0 à 15 %, 0 à 10 % ou 0 à 5 % en poids de photoinitiateur, sur la base du poids total de la composition durcissable. La composition durcissable peut comprendre, par exemple, au moins 0,01 %, au moins 0,05 %, au moins 0,1 %, ou au

moins 0,5 % en poids de photoinitiateur, sur la base du poids total de la composition durcissable. Les photoinitiateurs préférés sont ceux qui sont capables d'absorber des fréquences de lumière émise par la source d'énergie souhaitée, comme c'est un savoir ordinaire dans l'industrie.

- [0047] Un photoinitiateur peut être considéré comme un quelconque type de substance qui, par exposition à un rayonnement (par ex., un rayonnement actinique), forme des espèces qui initient la réaction et le durcissement de substances organiques polymérisantes présentes dans la composition durcissable. Les photoinitiateurs appropriés comprennent les photoinitiateurs radicalaires. Le photoinitiateur devrait être choisi de telle façon qu'il est susceptible d'être activé par des photons de la longueur d'onde associée au rayonnement actinique (par ex., un rayonnement ultraviolet, la lumière visible) destiné à être utilisé pour durcir la composition photodurcissable.
- [0048] Les initiateurs de polymérisation par voie radicalaire libre sont des substances qui forment des radicaux libres lorsqu'elles sont irradiées.
- [0049] Des types non limitants de photoinitiateurs de radicaux libres appropriés pour une utilisation dans les compositions durcissables employées dans la présente invention comprennent, par exemple, les benzoïnes, les éthers de benzoïne, les acétophénones, le benzile, les cétales de benzile, les anthraquinones, les oxydes de phosphine, les α -hydroxycétones, les phénylglyoxylates, les α -aminocétones, les benzophénones, les thioxanthonnes, les xanthonnes, les dérivés d'acridine, les dérivés de phénazène, les dérivés de quinoxaline et les composés de type triazine. Des exemples de photoinitiateurs de radicaux libres particulièrement appropriés comprennent, mais ne sont pas limités à, la 2-méthylanthraquinone, la 2-éthylanthraquinone, la 2-chloroanthraquinone, la 2-benzylanthraquinone, la 2-t-butylanthraquinone, la 1,2-benzo-9,10-anthraquinone, le benzile, les benzoïnes, les éthers de benzoïne, la benzoïne, l'éther méthylrique de la benzoïne, l'éther éthylique de la benzoïne, l'éther isopropylique de la benzoïne, l' α -méthylbenzoïne, l' α -phénylbenzoïne, la cétone de Michler, les acétophénones telles que les 2,2-dialcoxybenzophénones et les 1-hydroxyphénylcétones, la benzophénone, la 4,4'-bis-(diéthylamino)benzophénone, l'acétophénone, la 2,2-diéthoxyacétophénone, la diéthoxyacétophénone, la 2-isopropylthioxanthone, la thioxanthone, la diéthylthioxanthone, le 1,5-acétonaphtylène, le p-diméthylaminobenzoate d'éthyle, la cétone benzile, α -hydroxy céto, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, le diméthylcétal du benzile, la 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone, la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone, la 2-méthyl-1-[4-(méthylthio)phényl]-2-morpholinopropanone-1, la 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propanone, une α -hydroxycétone oligomérique, des oxydes de benzoylphosphines, l'oxyde de

phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine, le 4-diméthylaminobenzoate d'éthyle, le (2,4,6-triméthylbenzoyl)phényl-phosphinate d'éthyle, une anisoine, l'anthraquinone, le monohydrate de l'acide anthraquinone-2-sulfonique sodique, le (benzène)tricarbonylchrome, le benzile, l'éther isobutylique de la benzoïne, la benzophénone/la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone, mélange 50/50, le dianhydride de l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, le 4-benzoylbiphényle, la 2-benzyl-2-(diméthylamino)-4'-morpholinobutyrophénone, la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone, la 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, la camphorquinone, la 2-chlorothioxanthén-9-one, la dibenzosubérénone, la 4,4'-dihydroxybenzophénone, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, la 4-(diméthylamino)benzophénone, le 4,4'-diméthylbenzile, la 2,5-diméthylbenzophénone, la 3,4-diméthylbenzophénone, l'oxyde de diphényl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine/la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, mélange 50/50, la 4'-éthoxyacétophénone, l'oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphosphine, l'oxyde de phénylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine, le ferrocène, la 3'-hydroxyacétophénone, la 4'-hydroxyacétophénone, la 3-hydroxybenzophénone, la 4-hydroxybenzophénone, la 1-hydroxycyclohexylphénylcétone, la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, la 2-méthylbenzophénone, 3-méthylbenzophénone, la méthylbenzoylformate, la 2-méthyl-4'-(méthylthio)-2-morpholinopropiophénone, la phénanthrènequinone, la 4'-phénoxyacétophénone, l'hexafluorophosphate de (cumène)cyclopentadiénylfer(II), le 9,10-diéthoxyanthracène et le 9,10-dibutoxyanthracène, le 2-éthyl-9,10-diméthoxyanthracène, la thioxanthén-9-one et des combinaisons correspondantes.

Composant e)

[0050] La composition durcissable peut éventuellement comprendre, en tant que composant e), un ou plusieurs composés ou substances qui améliorent l'adhérence, mais qui ne sont pas fonctionnalisés par (méth)acrylate (c'est-à-dire, ne contiennent aucune fonctionnalité (méth)acrylate). Ces additifs peuvent améliorer l'adhérence du matériau élastique durci obtenu à partir de la composition durcissable à un substrat (en particulier à une surface d'un substrat). Les additifs qui augmentent l'adhérence à un substrat mais ne contiennent pas de groupes fonctionnels (méth)acrylate réactifs comprennent les résines tackifiantes, des polymères qui présentent des propriétés adhésives intrinsèques, ou des composants qui ne présentent pas de propriétés adhésives intrinsèques mais augmentent l'adhérence à un substrat lorsqu'ils sont inclus en tant qu'un composant de la composition durcissable. Un composant augmentant l'adhérence qui ne contient pas de fonctionnalité (méth)acrylate peut être utilisé à raison d'une charge de 0 à 30 % (p/p), par exemple.

Autres Composants Éventuels

- [0051] La composition durcissable peut éventuellement comprendre un ou plusieurs inhibiteurs aérobiques, inhibiteurs anaérobiques, et/ou antioxydants. Ces additifs sont habituellement employés pour inhiber une polymérisation précoce non souhaitée pendant la production de la composition, pendant le stockage de la composition à température élevée ou pendant des périodes de temps étendues, pendant le revêtement, pendant d'autres temps où la composition est exposée à des températures au-dessus de la température ambiante, ou de quelconques temps où le produit est exposé à un rayonnement incident (tel que la lumière du soleil) avant le durcissement. Une composition durcissable peut contenir zéro à 5 % en poids, sur la base du poids total de la composition durcissable, de chaque sorte d'inhibiteur, par exemple.
- [0052] La composition durcissable peut éventuellement comprendre un ou plusieurs composant(s) de type non (méth)acrylate dans le but d'améliorer la performance, de gérer les coûts, d'améliorer l'aptitude au traitement, ou de modifier de manière ou d'une autre les propriétés et les caractéristiques de la composition durcissable et du matériau élastique préparé à partir de celle-ci. Les additifs et charges donnés à titre d'exemple peuvent comprendre, mais ne se limitent pas, à un polyéthylène linéaire basse densité, un polyéthylène ultra basse densité, un polyéthylène basse densité, un polyéthylène haute densité, un quelconque autre polyéthylène, un polypropylène, un poly(acétate de vinyle), un éthyle-acétate de vinyle, un poly(butyrate de vinyle), des uréthanes thermoplastiques, un terpolymère greffé par EVA, une argile, une zéolithe, des poudres minérales, des copolymères à blocs, d'autres modificateurs d'impact, des polymères techniques tels que des particules de type noyau-enveloppe, des nanoparticules organiques, et/ou des nanoparticules inorganiques. Une composition durcissable employée dans la présente invention peut, par exemple, contenir 0 % à 30 % en poids, sur la base du poids total de la composition durcissable, d'un(e) ou plusieurs de ces additifs ou de ces charges.
- [0053] Des pigments peuvent être intégrés de manière à faire partie de la composition durcissable. Un pigment peut être une quelconque substance chimique qui fournit une couleur visible au matériau élastique fini. Ces substances chimiques comprennent des molécules organiques conjuguées, des composés inorganiques, ou des composés organométalliques. Les colorants peuvent également présenter des propriétés photochromiques, électrochromiques, ou mécano-chromiques, et peuvent présenter des effets de photocommutation ou d'autres effets visuels sensibles.
- [0054] Des modes de réalisation donnés à titre d'exemple de la présente invention comprennent des matériaux élastiques qui sont les produits de réaction de polymérisation des compositions durcissables suivantes :
- [0055] Une composition durcissable comprenant les composants a), b), c) et d) :

composant a) : 65 à 75 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d) d'un oligomère de polyuréthane fonctionnalisé par acrylate basé sur un polypropylèneglycol et ayant une fonctionnalité moyenne d'acrylate de 1 à 2 et une masse moléculaire moyenne en nombre de 15 000 à 25 000 Daltons tel que mesurée par chromatographie à perméation de gel à l'aide de références de polystyrène ;

composant b) : 18 à 30 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d), d'au moins un monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate choisi dans le groupe constitué par l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle, et l'acrylate de tétrahydrofurfuryle ;

composant c) : 2 à 6 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d), de diacrylate de 1,6-hexanediol ; et

composant d) : 0,3 à 5 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d), d'au moins un photoinitiateur.

[0056] Une composition durcissable comprenant les composants a), b), c) et d) :

composant a) : 70 à 75 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d) d'un mélange de i) un oligomère de polyuréthane fonctionnalisé par acrylate basé sur un polypropylèneglycol et ayant une fonctionnalité moyenne d'acrylate de 1 à 2 et une masse moléculaire moyenne en nombre de 15 000 à 25 000 Daltons tel que mesurée par chromatographie à perméation de gel à l'aide de références de polystyrène et de ii) un oligomère de polyuréthane fonctionnalisé par (méth)acrylate basé sur un polypropylèneglycol qui comprend à la fois des groupes fonctionnels acrylate et méthacrylate et qui a une fonctionnalité moyenne d'acrylate de 1 à 2 et une masse moléculaire moyenne en nombre de 8 000 à 15 000 Daltons tel que mesurée par chromatographie à perméation de gel à l'aide de références de polystyrène, i) et ii) étant présents en un rapport pondéral de 1: 0,8 à 1: 2,5 ;

composant b) : 18 à 25 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d), d'au moins un monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate choisi dans le groupe constitué par l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle, et l'acrylate de tétrahydrofurfuryle ;

composant c) : 3 à 7 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d), de diacrylate de 1,6-hexanediol ; et

composant d) : 0,3 à 5 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b), c) et d), d'au moins un photoinitiateur.

[0057] Selon divers modes de réalisation de l'invention, la composition durcissable peut être caractérisée par le fait qu'elle comprend moins de 10 %, moins de 5 %, moins de 1 %, moins de 0,5 %, moins de 0,1 %, ou moins de 0,01 % en poids ou même 0 % en poids, sur la base du poids total de la composition durcissable, d'un ou plusieurs des ingrédients suivants :

un promoteur d'élargissement qui est un composé contenant du soufre, en particulier un composé contenant du soufre ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 Daltons, tel que décrit dans les documents US 6 265 476 et 7 198 576 ;

un oligomère ou un monomère, à l'exclusion de groupes fonctionnels (méth)acrylate, ayant un groupe fonctionnel éthyléniquement insaturé (c'est-à-dire, un groupe fonctionnel qui contient une insaturation éthylénique qui est différente d'un groupe fonctionnel (méth)acrylate, tel qu'un groupe vinyle), tel que décrit dans les documents US 6 265 476 et 7 198 576 ;

un composé de type polythiol ayant 2 à 6 groupes mercapto par molécule, tel que décrit dans le document US 2012/0157564 A1 ;

un polysiloxane choisi parmi des polydialkylsiloxanes terminés par acryloxyalkyle et méthacryloxyalkyle, c'est-à-dire, un polysiloxane (méth)acrylé tel que décrit dans le document US 5 268 396 ;

un caoutchouc (élastomère) qui ne contient pas de groupes fonctionnels (méth)acrylate ;

un caoutchouc contenant des groupes fonctionnels (méth)acrylate qui présente des propriétés élastomères dans son état non durci ; et/ou
une silice.

[0058] Chacun des documents de brevet cité ci-dessus est incorporé ici en référence dans son intégralité à toutes fins.

Préparation de la composition durcissable

[0059] Généralement, il sera désirable que les divers composants de la composition durcissable soient combinés et mélangés ensemble jusqu'à homogénéité. Le procédé de production peut être adapté sur la base des identités et des quantités des différents ingrédients utilisés dans la composition durcissable, de considérations d'aptitude au traitement, ou n'importe quoi d'autre jugé important pour la production. Par exemple, les ingrédients peuvent être ajoutés dans un ordre quelconque, individuellement ou en tant que mélanges prémélangés avec un autre ou des autres ingrédient(s) dans la composition durcissable, lentement ou rapidement, et à une quelconque température. Pour combiner et homogénéiser les composants de la composition durcissable, des températures élevées et/ou une agitation peu(ven)t être requise(s). Généralement, la température de traitement est avantageusement maintenue en dessous de températures qui pourraient causer une polymérisation précoce des composants de la composition durcissable.

[0060] Application/Utilisation de la Composition Durcissable

[0061] Conformément à des aspects de l'invention, la composition durcissable peut être appliquée à un substrat, en particulier à une ou plusieurs surfaces d'un substrat. De quelconques moyens de revêtement, de dépôt, ou d'application de compositions dur-

cissables liquides connus dans l'art peuvent être utilisés ici. Ces procédés comprennent, mais ne sont pas limités à, le revêtement, le laminage, l'extrusion, l'injection, la pulvérisation, et autres. Dans certains cas, la composition durcissable est chauffée au-dessus de la température ambiante avant d'être appliquée au substrat. Dans d'autres cas, la composition durcissable est appliquée à température ambiante (par ex., température ambiante ou environ 15 °C à environ 30 °C). Le substrat peut éventuellement être prétraité pour améliorer son adhérence au matériau élastique obtenu par polymérisation de la composition durcissable. La composition durcissable peut être appliquée avec l'intention de lier de manière permanente le matériau élastique obtenu à partir de celle-ci avec le substrat. En variante, le substrat peut être un matériau antiadhésif (par ex., un film de protection détachable) de sorte que le substrat peut être aisément retiré ou séparé du matériau élastique après durcissement. La composition durcissable peut être appliquée ou déposée sur une couche précédemment durcie d'une composition durcissable selon la présente invention. Un article composé de matériau élastique selon la présente invention peut être formé par une quelconque méthode appropriée telle qu'un moulage ou une impression 3D.

Durcissement de la Composition Durcissable

[0062] Conformément à des aspects de la présente invention, la composition décrite ci-dessus peut être polymérisée en un matériau solide dimensionnellement stable doté de propriétés élastomères. Les composants de la composition durcissable peuvent être choisis de sorte que la composition durcissable est capable de polymériser par exposition à un rayonnement UV ou visible d'une quelconque source de lumière ou par EB. Dans un mode de réalisation, une couche de la composition durcissable est passée sous une source d'énergie sur une ligne, une bande de transports, etc. Le durcissement peut avoir lieu dans une chaîne de production ou peut se passer à des endroits distants, par exemple sur le terrain, à domicile, ou comme une partie d'une application de bricolage. Le durcissement d'une couche de la composition durcissable peut avoir lieu tandis qu'une couche est en contact avec une couche précédemment durcie. Le durcissement peut avoir lieu en tant qu'une partie d'un procédé d'impression 3D.

Articles comprenant le matériau élastique

[0063] Le matériau élastique de la présente invention peut être fixé de manière permanente à un substrat. En variante, le matériau élastique peut fournir un article autoportant s'il est retiré du substrat après durcissement. Le matériau élastique peut être sous forme d'un article très fin (par ex., < 1 millième de pouce d'épaisseur) d'un article épais (par ex., > 1 pouce d'épaisseur), ou d'un article d'épaisseur intermédiaire. L'article comprenant le matériau élastique pourrait être un objet stratifié, produit en durcissant en alternance une couche de la composition durcissable et en réappliquant et en durcissant une ou

plusieurs couches supplémentaires de composition durcissable. De tels articles multicouches englobent des articles dotés d'un petit nombre de couches (par ex. : 2 ou 3 couches) ainsi que ceux dotés de nombreuses couches (par ex., > 3 couches, tel que dans certains types d'impression 3D).

[0064] Les aspects illustratifs de la présente invention peuvent être résumés comme suit :

[0065] Aspect 1 : Un matériau élastique, le matériau élastique présentant une élongation supérieure à 150 % telle que mesurée selon la norme ASTM D638–02a, une résilience supérieure à 12 % telle que mesurée selon la norme ASTM D2632–01 (réapprouvée en 2008), et une dureté Shore A d'au moins 10 telle que mesurée selon la norme ASTM D2240–15e1, et le matériau élastique étant un produit de réaction durci par énergie d'une composition durcissable qui est liquide à 25 °C et qui est composée des composants a), b) et c) :

a) 43 à 89,9 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate n'ayant pas plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule en moyenne, la masse moléculaire moyenne en nombre du composant a) dans son ensemble tel que mesurée à l'aide de chromatographie à perméation de gel et des références de polystyrène étant d'au moins 10 000 Daltons ;

b) 10 à 55 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'au moins un monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 500 Daltons et ayant un unique groupe fonctionnel (méth)acrylate par molécule ;

c) 0,1 à 10 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'au moins un monomère fonctionnalisé par multi(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 Daltons et ayant au moins deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule.

[0066] Aspect 2 : Le matériau élastique de l'aspect 1, le matériau élastique présentant une pégosité de sonde non supérieure à 8,2 lb/po²., non supérieure à 4,1 lb/po²., ou non supérieure à 0,82 lb/po²., telle que mesurée selon la norme ASTM D2979–95 à l'aide d'une machine à sonde inversée ChemInstruments® PT-500 dans le mode tension-pic.

[0067] Aspect 3 : Le matériau élastique de l'aspect 1 ou 2, le matériau élastique présentant une élongation supérieure à 200 %, supérieure à 250 %, ou supérieure à 300 %, telle que mesurée selon la norme ASTM D638–02a.

[0068] Aspect 4 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 3, le matériau élastique présentant une résilience supérieure à 20 %, supérieure à 25 %, ou supérieure à 30 % telle que mesurée selon la norme ASTM D2632–01 (réapprouvée en 2008).

[0069] Aspect 5 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 4, le matériau élastique présentant une dureté Shore A d'au moins 15 ou d'au moins 20 telle que

mesurée par la norme ASTM D2240–15e1.

- [0070] Aspect 6 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 5, le matériau élastique présentant une dureté Shore A allant de 20 à 60 telle que mesurée par la norme ASTM D2240–15e1.
- [0071] Aspect 7 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 6, la composition durcissable ayant une viscosité à 25 °C non supérieure à 50 000 centipoises, non supérieure à 40 000 centipoises, non supérieure à 30 000 centipoises, ou non supérieure à 20 000 centipoises telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif Brookfield.
- [0072] Aspect 8 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 7, la composition durcissable étant de plus composée d'un composant d), le composant d) étant un système d'initiateur.
- [0073] Aspect 9 : Le matériau élastique selon l'aspect 8, le composant d) comprenant au moins un photoinitiateur.
- [0074] Aspect 10 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 9, le composant a) comprenant au moins un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué par les oligomères d'époxy–(méth)acrylate, les oligomères d'uréthane–(méth)acrylate, les oligomères de polyester–(méth)acrylate, les oligomères (méth)acrylique–(méth)acrylate, et les oligomères d'amino–(méth)acrylate.
- [0075] Aspect 11 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 10, le composant a) comprenant un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à -20 °C telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage.
- [0076] Aspect 12 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 11, le composant a) comprenant un oligomère de polyuréthane fonctionnalisé par (méth)acrylate à base de polypropylèneglycol.
- [0077] Aspect 13 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 12, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprenant un oligomère fonctionnalisé à la fois par des groupes acrylate et méthacrylate.
- [0078] Aspect 14 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 13, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprenant un oligomère fonctionnalisé uniquement par des groupes acrylate.
- [0079] Aspect 15 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 14, la masse moléculaire moyenne en nombre du composant a) dans son ensemble tel que mesurée par chromatographie à perméation de gel et des références de polystyrène étant de 12 000 à 50 000 Daltons.
- [0080] Aspect 16 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 15, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate ayant de 1 à 2 groupes fonctionnels

(méth)acrylate par molécule en moyenne.

- [0081] Aspect 17 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 16, le composant c) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les di(méth)acrylates de bisphénol A éthoxylé, les di(méth)acrylates de triéthylèneglycol, les di(méth)acrylates d'éthylèneglycol, les di(méth)acrylates de tétraéthylèneglycol, les di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol, les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol, les di(méth)acrylates de diéthylèneglycol, les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol, les di(méth)acrylates de néopentylglycol, les di(méth)acrylates de 1,12-dodécanediol, les di(méth)acrylates de 1,3-butylèneglycol, les di(méth)acrylates de tripropylèneglycol, les di(méth)acrylates de polybutadiène, les di(méth)acrylates de méthylpentanediol, les di(méth)acrylates de cyclohexanediméthanol, les di(méth)acrylates de dipropylèneglycol, les di(méth)acrylates d'hexanediol alcoxylés, les di(méth)acrylates de cyclohexanediméthanol alcoxylés, le NPG-hydroxypivaldéhyde acide adipique, les di(méth)acrylates de polypropylèneglycol, les di(méth)acrylates métalliques, les di(méth)acrylates métalliques modifiés, les polybutadiène (méth)acrylés, les di(méth)acrylates de néopentylglycol alcoxylés, les di(méth)acrylates de dipropylèneglycol, les di(méth)acrylates de tricyclodécanediméthanol, les di(méth)acrylates aliphatiques alcoxylés, les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane, les tri(méth)acrylates de tris(2-hydroxyéthyl) isocyanurate, les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane éthoxylé, les tri(méth)acrylates de pentaérythritol, les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane propoxylé, les tri(méth)acrylates, l'isocyanurate de triallyle, les esters de (méth)acrylate trifonctionnels alcoxylés, les tri(méth)acrylates de glycéryle propoxylé, les tri(méth)acrylate de glycéryle propoxylé, les esters d'acide (méth)acrylique trifonctionnels de l'acide phosphorique, les esters d'acide (méth)acrylique trifonctionnels de l'acide sulfurique, les tétra(méth)acrylates de pentaérythritol, les tétra(méth)acrylate de ditriméthylolpropane, les tétra(méth)acrylates de pentaérythritol éthoxylé, les tétra(méth)acrylates de polyoxyéthylène pentaérythritol, et les penta(méth)acrylates de dipentaérythritol.
- [0082] Aspect 18 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 17, le composant c) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le diacrylate de 1,6-hexanediol et le diacrylate de tricyclodécanediméthanol.
- [0083] Aspect 19 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 18, le composant b) comprenant au moins un monomère monofonctionnel à Tg élevée et au moins un monomère monofonctionnel à Tg basse.
- [0084] Aspect 20 : Le matériau élastique selon l'aspect 19, l'au moins un monomère fonctionnel à Tg élevée et l'au moins un monomère monofonctionnel à Tg basse étant présents dans la composition durcissable en un rapport en masse allant de 1: 5 à 5: 1.
- [0085] Aspect 21 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 20, le

composant b) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les (méth)acrylates de tétrahydrofurfuryle, les (méth)acrylates de tétrahydrofurfuryle alcoylés, les (méth)acrylates de 4-*tert*-butylcyclohexyle, les (méth)acrylates de 2(2-hydroxy)éthyle, les (méth)acrylates de diéthylèneglycol méthyléther, les (méth)acrylates de 2-phénoxyéthyle, les (méth)acrylates de glycidyle, les (méth)acrylates de phénol éthoxylés, les (méth)acrylates de nonylphénol éthoxylés, les mono(méth)acrylates de méthoxy polyéthylèneglycol, les mono(méth)acrylates de polypropylèneglycol les (méth)acrylates de triméthylolpropane formyle cyclique, les (méth)acrylates d'éthoxytriglycol, les (méth)acrylates de stéaryle, les (méth)acrylates de lauryle, les acrylates de lauryle alcoylé, les (méth)acrylates de cétyle/stéaryle éthoxylés, les acrylates de phénol alcoylé, les (méth)acrylates d'isobornyle, les (méth)acrylates de 3,3,5-triméthylcyclohexyle, les (méth)acrylates de dicyclopentadiényle, les (méth)acrylates d'allyle, les (méth)acrylates d'allyle propoxylé, les (méth)acrylates de caprolactone, les (méth)acrylates de polyoxyéthylène *p*-cumylphényléther, les (méth)acrylates d'isooctyle, les (méth)acrylates d'isodécyle, les (méth)acrylates de tridécyle, les (méth)acrylates de tétradécyle, les (méth)acrylates de C₁₂-C₁₄ alkyle, et les (méth)acrylates de béhényle.

- [0086] Aspect 22 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 21, le composant b) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle, et l'acrylate de tétrahydrofurfuryle.
- [0087] Aspect 23 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 22, a), b) et c) représentant ensemble au moins 90 %, au moins 95 %, ou au moins 99 % en poids ou 100 % en poids de la quantité totale de composants durcissables par énergie présents dans la composition durcissable.
- [0088] Aspect 24 : Le matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 23, la composition durcissable comprenant de plus un composant e), le composant e) étant au moins un composé augmentant l'adhérence qui ne contient pas de fonctionnalité (méth)acrylate.
- [0089] Aspect 25 : Un procédé de fabrication du matériau élastique selon l'un quelconque des aspects 1 à 24, comprenant le durcissement par énergie de la composition durcissable.
- [0090] Dans cette description, des modes de réalisation ont été décrits d'une façon qui permet qu'une description claire et concise soit écrite, mais il est prévu et il sera apprécié que des modes de réalisation peuvent être combinés de diverses manières ou séparés sans s'écarter de l'invention. Par exemple, il sera apprécié que toutes les caractéristiques préférées décrites ici sont applicables à tous les aspects de l'invention décrite ici.

[0091] Dans certains modes de réalisation, l'invention ici peut être interprétée comme excluant un quelconque élément ou une quelconque étape de procédé qui n'affecte pas matériellement les caractéristiques de base et nouvelles des compositions durcissables, des matériaux, des produits et des articles préparés à partir de celles-ci et les procédés pour la fabrication et l'utilisation de telles compositions durcissables décrites ici. De plus, dans certains modes de réalisation, l'invention peut être interprétée comme excluant un quelconque élément ou une quelconque étape de procédé non spécifié(e) ici.

[0092] Bien que l'invention soit illustrée et décrite ici comme faisant référence à des modes de réalisation spécifiques, l'invention n'est pas destinée à être limitée aux détails présentés. Plutôt, diverses modifications peuvent être faites dans les détails dans le champ et la portée des équivalents des revendications sans s'écarter de l'invention.

Exemples

Exemple 1

[0093] L'exemple 1 a examiné les relations entre la constitution d'une composition (les identités des composants dans la composition et les charges relatives de ces charges de composant) durcissable (par ex., durcissable par énergie) et les propriétés du matériau durci obtenu à partir de celle-ci. En conséquence, différentes compositions durcissables ont été comparées qualitativement. Du côté de la composition, les variables ont été de différentes identités d'oligomère et différentes charges d'un monomère de réticulation. Un objectif de ces études a été de comprendre les effets de ces variables sur la résilience et la dureté des produits durcis préparés à partir des compositions durcissables.

[0094] Les différentes compositions durcissables par énergie sont décrites dans le Tableau 1. Chaque composition était basée sur une formulation contenant 75 % en poids d'oligomère, 20 % en poids d'acrylate d'isobornyle, et 5 % en poids de photoinitiateur Irgacure® 2022, des quantités variables (0 à 4 % en poids) de diacrylate de 1,6-hexanediol (« HDDA ») étant ajoutées à la formulation de base. Des oligomères ont été choisis qui avaient diverses masses moléculaires moyennes en nombre et des fonctionnalités diverses. Le Tableau 1 présente seulement les propriétés chimiques des différents oligomères utilisés puisque les autres composants chimiques étaient les mêmes pour tous les échantillons. Les compositions durcissables par énergie ont été préparées en des quantités d'environ 50 g et mélangées à température ambiante à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse FlackTek®. Une fois homogène, chaque composition durcissable par énergie a été versée séparément dans un moule d'aluminium à face ouverte et durcie en passant le moule rempli deux fois sous une ampoule 600 W Fusion D à raison de 10 ft/min. Cette dose d'énergie était en excès par rapport à la dose requise pour durcir les échantillons, mais a été utilisée afin d'avoir une confiance

complète en la complétion du durcissement. Une fois réagis, les échantillons ont été vieillis (c'est-à-dire, post-durcis) pendant 1 jour dans des conditions ambiantes avant le test. La dureté a été testée qualitativement à la main, où un matériau aisément déformé a été jugé « trop mou » et les échantillons n'ayant pas pu être comprimés/pliés jugés « trop durs ». Les échantillons dotés d'une dureté intermédiaire ont été considérés qualitativement en conformité avec des matériaux généralement classifiés comme élastomères. La résilience a été testée quantitativement avec un appareil de test Bayshore Resiliency, mais les résultats ont été enregistrés qualitativement. Les échantillons avec < 10 % de rebondissement ont été jugés comme présentant une résilience « faible » tandis que les échantillons avec > 10 % de rebondissement ont été considérés comme présentant une « bonne » résilience. L'élongation n'a pas été mesurée dans cette étude.

- [0095] Oligomère A : Diadduit de diisocyanate de méthylène hydrogéné et acrylate de caprolactone, fonctionnalité moyenne approximative = 2, M_n approximative = 1 000.
- [0096] Oligomère B : Acrylate d'uréthane doté d'une chaîne principale de polypropylène glycol, fonctionnalité moyenne approximative = 1,8, M_n approximative = 20 000 Daltons.
- [0097] Oligomère C : Acrylate d'uréthane doté d'une chaîne principale néopentylglycol/acide adipique, fonctionnalité moyenne approximative = 1,5, M_n approximative = 10 000 Daltons.
- [0098] Oligomère D : Acrylate d'uréthane doté d'une chaîne principale de polyoléfine hydrogénée, fonctionnalité moyenne approximative = 2, M_n approximative = 7 000 Daltons.
- [0099] Oligomère E : Acrylate d'uréthane doté d'une chaîne principale de polyoléfine hydrogénée, fonctionnalité moyenne approximative = 2, M_n approximative = 4 000 Daltons.
- [0100] Oligomère F : Acrylate d'uréthane doté d'une chaîne principale de polytétraméthylèneéther glycol, fonctionnalité moyenne approximative = 2, M_n approximative = 2 000 Daltons.

[0101] [Tableaux1]

Échantillon n°	Oligomère	0% HDDA (p/p)	1% HDDA (p/p)	2% HDDA (p/p)	4% HDDA (p/p)
1 à 3	A	-	-	-	n/a
4 à 6	B	O	n/a	O	+
7 à 9	C	O	n/a	+	-
10, 11	D	n/a	n/a	+	-
12, 13	E	n/a	n/a	+	-
14	F	n/a	n/a	-	n/a

[0102] O = très mou + faible rebondissement

+ = dureté moyenne + bon rebondissement

- = très dur + faible rebondissement

[0103] Une des conclusions principales de cette étude a été l'association entre la densité de réticulation et la résilience. Toutes choses égales par ailleurs, une densité de réticulation basse a rendu les échantillons durcis mous et incapables ou lents à revenir à leur forme d'origine après déformation. D'autre part, une réticulation excessive a rendu les échantillons incapables à plier. La comparaison des échantillons 7, 8, et 9 démontre particulièrement cette tendance. De plus, les données montrent que la quantité d'agent de réticulation nécessaire pour atteindre la dureté moyenne et une bonne résilience dépendait de la masse moléculaire et de la fonctionnalité de l'oligomère. Un troisième résultat a été que parmi les échantillons catégorisés comme « dureté moyenne et bon rebondissement », l'échantillon préparé à l'aide de l'oligomère avec la masse moléculaire la plus élevée et la fonctionnalité la plus basse a fourni le plus haut rebondissement.

Exemple 2

[0104] Cette étude était constituée de 15 échantillons, tous contenant différentes charges des mêmes composants de résine : un oligomère d'acrylate d'uréthane à masse moléculaire élevée ($M_n > 20\,000$ Daltons), à fonctionnalité basse, à base de polypropylèneglycol (le même oligomère que l'Oligomère B dans l'exemple 1), acrylate d'isobornyle, acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle (« EEEA »), et diacrylate de 1,6-hexanediol (« HDDA »). Le photoinitiateur était l'Irgacure® 2022 et a été utilisé à raison de 1 % en poids dans chacune des compositions durcissables par énergie. Les formulations pour chaque échantillon sont présentées dans le Tableau 2a.

[0105] Pour chaque échantillon, la composition durcissable par énergie a été préparée par combinaison des composants ensemble à température ambiante à une échelle de 60 g,

puis mélange à l'aide d'un mélangeur à haute vitesse FlackTek. La composition durcissable par énergie a été durcie entre deux panneaux de verre à raison d'une épaisseur de 1,6 mm à l'aide une ampoule 600 W Fusion D à une vitesse de ligne de 10 ft/min. Cette dose d'énergie était en excès par rapport à la dose requise pour durcir les échantillons, mais a été utilisée afin d'avoir une confiance complète en la complétion du durcissement. Une fois réagis, les échantillons ont été vieillis (c'est-à-dire, post-durcis) pendant 1 jour dans des conditions ambiantes avant test. Les résultats de test sont présentés dans le Tableau 2b.

- [0106] Chaque échantillon durci a été évalué de différentes façons. Pour chaque échantillon, l'élongation a été mesurée par emboutissage de trois barres de traction en forme d'os pour chien et test des barres conformément à la norme ASTM D638-02a (parue en 2002), la géométrie de l'échantillon étant conforme à une géométrie de Type IV. Les élongations affichées dans le Tableau 2b sont les moyennes de trois répétitions. La résilience a été testée à l'aide d'une adaptation de la norme ASTM D2632-01 (réapprouvée en 2008), où cinq carrés de 1x1'' du film de 1,6 mm ont été coupés, empilés, et testés trois fois sur l'instrument Bayshore Resiliency. Puisque certains des échantillons présentaient une légère pégosité de surface qui aurait pu interférer avec la hauteur de rebondissement du piston, les échantillons ont été recouverts avec une fine pièce de film de plastique pendant le test. La résilience affichée dans le Tableau 2b est la moyenne de trois mesures. La dureté a été mesurée à l'aide d'un duromètre Shore A. Au contraire de l'élongation et de la résilience, une seule mesure de dureté a été prise par échantillon. En plus de ce test quantitatif, l'élongation élastique et la récupération élastique ont été évaluées qualitativement à la main.
- [0107] Ces expériences démontrent qu'une élongation et une résilience élevée peuvent être simultanément atteintes dans un matériau durci par énergie. Même si ceci n'est pas affiché dans le Tableau 2b, la plupart de ces échantillons présentaient également une bonne élongation élastique et une récupération élastique rapide, qui sont des caractéristiques des élastomères. De manière plus spécifique, dans la plupart des cas l'élongation élastique était qualitativement identique à l'élongation à la rupture.
- [0108] Formulation de Compositions Non Durcies

[0109] [Tableaux2a]

Échantillon n°	Oligomère B (p/p %)	Acrylate d'isobornyle (p/p %)	EEEA (p/p %)	HDDA (p/p %)	Photoinitiateur (p/p %)
15	68,0	10,1	18,3	2,6	1,0
16	56,9	18,9	15,6	7,6	1,0
17	37,0	28,0	29,2	4,8	1,0
18	52,4	22,9	19,7	4,0	1,0
19	51,0	10,6	29,7	7,8	1,0
20	41,4	23,8	26,4	7,4	1,0
21	64,3	16,5	13,8	4,3	1,0
22	59,9	12,2	20,5	6,5	1,0
23	72,8	11,3	9,9	5,0	1,0
24	60,7	25,0	11,0	2,3	1,0
25	44,5	29,6	21,7	3,2	1,0
26	48,8	26,7	17,5	5,9	1,0
27	56,1	15,0	25,0	2,9	1,0
28	48,1	20,5	28,4	2,0	1,0
29	53,1	28,9	10,1	6,9	1,0

[0110] Propriétés des Matériaux Durcis

[0111] [Tableaux2b]

Échantillon n°	Élongation (%)	Résilience (%)	Dureté (Shore A)
15	349	42	28
16	236	21	42
17	103	23	38
18	219	22	35
19	164	46	45
20	95	20	45
21	260	29	29
22	260	41	32
23	471	41	26
24	394	21	21
25	207	19	44
26	170	14	38
27	249	32	30
28	281	26	21
29	227	26	54

Exemple 3

[0112] Le Tableau 3a ci-dessous comprend les informations de composition et le Tableau 3b comprend les données de propriété élastomère durcie pour dix élastomères durcis par énergie supplémentaires (et deux échantillons de l'exemple 2 pour comparaison). Une variété d'oligomères et de monomères plus large que dans l'exemple précédent a été utilisée ici. Notamment, un des oligomères dans l'Exemple 3 est un (méth)acrylate d'uréthane à base de PPG qui contient à la fois des groupes fonctionnels acrylate et méthacrylate. Chacune des formulations contenait 1 % (p/p) de photoinitiateur Irgacure[®] 2022 excepté l'Échantillon 39 qui contient 5 % d'Irgacure[®] 1173 en tant que photoinitiateur. Les procédures pour la préparation, le durcissement, et le test des compositions ont été identiques à celles de l'exemple précédent. Une exception est que, dans l'Exemple 3, les duretés ont été mesurées en triple, la dureté moyenne étant présentée dans le tableau 3b.

[0113] Formulation des Compositions Non Durcies

[0114] [Tableaux3a]

Échantillon n°	Olig. G (p/p%)	Olig. B (p/p%)	Olig. H (p/p%)	IBA (p/p%)	EEEA (p/p%)	Mélange de Monomères. (p/p%)	THF A (p/p%)	HDAA (p/p%)	TCDDM DA (p/p%)
30	33,00	33,00	-	-	28,29	-	-	4,71	-
15	-	67,96	-	10,12	18,29	-	-	2,63	-
23	-	72,83	-	11,29	9,91	-	-	4,98	-
31	-	72,83	-	11,29	9,91	-	-	-	4,98
32	-	67,96	-	28,41	-	-	-	2,63	-
33	-	69,10	-	10,99	10,99	-	-	7,92	-
34	-	69,10	-	10,99	-	10,99	-	7,92	-
35	-	36,41	36,41	11,29	9,91	-	-	4,98	-
36	-	36,41	36,41	21,20	-	-	-	4,98	-
37	-	24,28	48,55	11,29	9,91	-	-	4,98	-
38	-	24,28	48,55	11,29	-	9,91	-	4,98	-
39	-	23,29	46,59	10,83	-	-	9,51	4,78	-

[0115] Description des composants de formulation :

« Olig. G » - oligomère d'acrylate d'uréthane ayant une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 5 000 Daltons, la chaîne principale de l'oligomère contenant un polyester à base de néopentylglycol et d'acide adipique.

« Olig. B » - Comme l'Oligomère B dans l'Exemple 1.

« Olig. H » - oligomère de (méth)acrylate d'uréthane ayant une masse moléculaire moyenne en nombre d'environ 11 000 Daltons, la chaîne principale de l'oligomère contenant un polypropylèneglycol et le rapport molaire des groupes fonctionnels acrylate:méthacrylate en moyenne dans l'oligomère étant d'environ 1: 1, environ la moitié des molécules d'oligomères portant à la fois un groupe fonctionnel acrylate et un groupe fonctionnel méthacrylate ; fonctionnalité moyenne de (méth)acrylate = 2.

« IBA » - acrylate d'isobornyle.

« EEEA » - acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle.

« Mélanges de monomères. » - mélange 1:1 (p/p) d'acrylate d'isooctyle et d'acrylate d'isodécyle.

« THFA » - acrylate de tétrahydrofurfuryle.

« HDAA » - diacrylate de 1,6-hexanediol.

« TCDDMDA » - diacrylate de tricyclodécanediméthanol.

[0116] Propriétés des Matériaux Durcis

[0117] [Tableaux3b]

Échantillon n°	Élongation (%)	Résilience (%)	Dureté (Shore A)
30	182	27	56
15	325	42	28
23	364	41	26
31	454	29	26
32	562	24	46
33	292	26	40
34	296	27	40
35	326	35	43
36	324	26	55
37	> 318	37	50
38	229	37	44
39	292	35	45

[0118] Une conclusion qui peut être faite de cette étude est que des compositions durcissables par énergie comprenant un ou des oligomère(s) à masse moléculaire élevée, à fonctionnalité basse tendent à produire une élongation plus élevée, une résilience plus élevée, et des matériaux plus mous lorsqu'elles sont durcies. Comme conclusion distincte, l'Exemple 3 démontre également des stratégies possibles pour contrôler la dureté du matériau tout en maintenant l'élasticité. Les Échantillons 15 et 32 ont montré que la modification du rapport des deux monomères monofonctionnels a modifié la dureté du matériau, mais dans les deux cas le matériau était clairement élastomère. En comparant les Échantillons 23, 35, et 37, une autre stratégie pour contrôler la dureté peut être identifiée : l'ajustement du rapport de deux oligomères à masse moléculaire élevée, à fonctionnalité basse. Lorsque le rapport de l'oligomère plus dur (Tg plus élevée) est augmenté, la dureté augmente. Les trois matériaux, cependant, restent très élastiques.

Revendications

- [Revendication 1] Matériau élastique, le matériau élastique présentant une élongation supérieure à 150 % telle que mesurée selon la norme ASTM D638–02a, une résilience supérieure à 12 % telle que mesurée selon la norme ASTM D2632–01 (réapprouvée en 2008), et une dureté Shore A d'au moins 10 telle que mesurée selon la norme ASTM D2240–15e1, et le matériau élastique étant un produit de réaction durci par une source d'énergie d'une composition durcissable qui est liquide à 25 °C et qui est composée des composants a), b) et c) :
- a) 43 à 89,9 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate n'ayant pas plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule en moyenne, la masse moléculaire moyenne en nombre du composant a) dans son ensemble tel que mesurée à l'aide de chromatographie à perméation de gel et des références de polystyrène étant d'au moins 10 000 Daltons ;
 - b) 10 à 55 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'au moins un monomère fonctionnalisé par mono(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 500 Daltons et ayant un unique groupe fonctionnel (méth)acrylate par molécule ;
 - c) 0,1 à 10 % en poids, sur la base du poids total des composants a), b) et c), d'au moins un monomère fonctionnalisé par multi(méth)acrylate ayant une masse moléculaire inférieure à 1 000 Daltons et ayant au moins deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule ; dans laquelle l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate a de 1 à 2 groupes fonctionnels acrylate par molécule en moyenne.
- [Revendication 2] Matériau élastique selon la revendication 1, le matériau élastique présentant une pégosité de sonde non supérieure à 8,2 lb/po², en particulier non supérieure à 4,1 lb/po², ou non supérieure à 0,82 lb/po², telle que mesurée selon la norme ASTM D2979–95 à l'aide d'une machine à sonde inversée ChemInstruments® PT-500 dans le mode tension-pic.
- [Revendication 3] Matériau élastique selon la revendication 1, le matériau élastique présentant une élongation supérieure à 200 %, en particulier supérieure à 250 %, ou supérieure à 300 %, telle que mesurée selon la norme ASTM D638-02a.
- [Revendication 4] Matériau élastique selon la revendication 1, le matériau élastique présentant une résilience supérieure à 20 %, en particulier supérieure à 25 %, ou supérieure à 30 %, telle que mesurée selon la norme ASTM

- D2632–01 (réapprouvée en 2008).
- [Revendication 5] Matériau élastique selon la revendication 1, le matériau élastique présentant une dureté Shore A d'au moins 15, en particulier d'au moins 20, telle que mesurée par la norme ASTM D2240–15e1.
- [Revendication 6] Matériau élastique selon la revendication 1, le matériau élastique présentant une dureté Shore A allant de 20 à 60 telle que mesurée par la norme ASTM D2240–15e1.
- [Revendication 7] Matériau élastique selon la revendication 1, la composition durcissable présentant une viscosité à 25 °C non supérieure à 50 000 centipoises, en particulier non supérieure à 40 000 centipoises, non supérieure à 30 000 centipoises, ou non supérieure à 20 000 centipoises, telle que mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif Brookfield.
- [Revendication 8] Matériau élastique selon la revendication 1, la composition durcissable étant de plus composée d'un composant d), le composant d) étant un système d'initiateur.
- [Revendication 9] Matériau élastique selon la revendication 8, le composant d) comprenant au moins un photoinitiateur.
- [Revendication 10] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant a) comprenant au moins un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué par les oligomères d'époxy-(méth)acrylate, les oligomères d'uréthane-(méth)acrylate, les oligomères de polyester-(méth)acrylate, les oligomères (méth)acrylique-(méth)acrylate, et les oligomères d'amino-(méth)acrylate.
- [Revendication 11] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant a) comprenant un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à -20 °C telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage.
- [Revendication 12] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant a) comprenant un oligomère de polyuréthane fonctionnalisé par (méth)acrylate à base de polypropylèneglycol.
- [Revendication 13] Matériau élastique selon la revendication 1, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprenant un oligomère fonctionnalisé à la fois par des groupes acrylate et méthacrylate.
- [Revendication 14] Matériau élastique selon la revendication 1, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate comprenant un oligomère fonctionnalisé uniquement par des groupes acrylate.
- [Revendication 15] Matériau élastique selon la revendication 1, la masse moléculaire moyenne en nombre du composant a) dans son ensemble tel que

mesurée par chromatographie à perméation de gel et des références de polystyrène étant de 12 000 à 50 000 Daltons.

- [Revendication 16] Matériau élastique selon la revendication 1, l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate ayant 2 groupes fonctionnels acrylate par molécule en moyenne.
- [Revendication 17] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant c) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les di(méth)acrylates de bisphénol A éthoxylé, les di(méth)acrylates de triéthylèneglycol, les di(méth)acrylates d'éthylèneglycol, les di(méth)acrylates de tétraéthylèneglycol, les di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol, les di(méth)acrylates de 1,4-butanediol, les di(méth)acrylates de diéthylèneglycol, les di(méth)acrylates de 1,6-hexanediol, les di(méth)acrylates de néopentylglycol, les di(méth)acrylates de 1,12-dodécanediol, les di(méth)acrylates de 1,3-butylèneglycol, les di(méth)acrylates de tripropylèneglycol, les di(méth)acrylates de polybutadiène, les di(méth)acrylates de méthylpentanediol, les di(méth)acrylates de cyclohexanediméthanol, les di(méth)acrylates de dipropylèneglycol, les di(méth)acrylates d'hexanediol alcoxylés, les di(méth)acrylates de cyclohexanediméthanol alcoxylés, le NPG-hydroxypivaldéhyde acide adipique, les di(méth)acrylates de polypropylèneglycol, les di(méth)acrylates métalliques, les di(méth)acrylates métalliques modifiés, les polybutadiène (méth)acrylés, les di(méth)acrylates de néopentylglycol alcoxylés, les di(méth)acrylates de dipropylèneglycol, les di(méth)acrylates de tricyclodécanediol, les di(méth)acrylates aliphatiques alcoxylés, les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane, les tri(méth)acrylates de tris(2-hydroxyéthyl) isocyanurate, les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane éthoxylé, les tri(méth)acrylates de pentaérythritol, les tri(méth)acrylates de triméthylolpropane propoxylé, l'isocyanurate de triallyle, les esters de (méth)acrylate trifonctionnels alcoxylés, les tri(méth)acrylates de glycéryle propoxylé, les tri(méth)acrylates de glycéryle propoxylé, les esters d'acide (méth)acrylique trifonctionnels de l'acide phosphorique, les esters d'acide (méth)acrylique trifonctionnels de l'acide sulfurique, les tétra(méth)acrylates de pentaérythritol, les tétra(méth)acrylates de ditriméthylolpropane, les tétra(méth)acrylates de pentaérythritol éthoxylé, les tétra(méth)acrylates de polyoxyéthylène pentaérythritol, et les penta(méth)acrylates de dipentaérythritol.
- [Revendication 18] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant c) comprenant

- au moins un composé choisi dans le groupe constitué par le diacrylate de 1,6-hexanediol et le diacrylate de tricyclodécanediméthanol.
- [Revendication 19] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant b) comprenant au moins un monomère monofonctionnel à Tg élevée qui est supérieure à 25 °C et au moins un monomère monofonctionnel à Tg basse qui est inférieure à 25 °C.
- [Revendication 20] Matériau élastique selon la revendication 19, l'au moins un monomère monofonctionnel à Tg élevée et l'au moins un monomère monofonctionnel à Tg basse étant présents dans la composition durcissable en un rapport en masse allant de 1: 5 à 5 : 1.
- [Revendication 21] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant b) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les (méth)acrylates de tétrahydrofurfuryle, les (méth)acrylates de tétrahydrofurfuryle alcoylés, les (méth)acrylates de 4-*tert*-butylcyclohexyle, les (méth)acrylates de 2(2-hydroxy)éthyle, les (méth)acrylates de diéthylèneglycol méthyléther, les (méth)acrylates de 2-phénoxyéthyle, les (méth)acrylates de glycidyle, les (méth)acrylates de phénol éthoxylés, les (méth)acrylates de nonylphénol éthoxylés, les mono(méth)acrylates de méthoxy polyéthylèneglycol, les mono(méth)acrylates de polypropylèneglycol, les (méth)acrylates de triméthylolpropane formyle cyclique, les (méth)acrylates d'éthoxytriglycol, les (méth)acrylates de stéaryle, les (méth)acrylates de lauryle, les (méth)acrylates de lauryle alcoylé, les (méth)acrylates de cétyle/stéaryle éthoxylés, les acrylates de phénol alcoylé, les (méth)acrylates d'isobornyle, les (méth)acrylates de 3,3,5-triméthylcyclohexyle, les (méth)acrylates de dicyclopentadiényle, les (méth)acrylates d'allyle, les (méth)acrylates d'allyle propoxylé, les (méth)acrylates de caprolactone, les (méth)acrylates de polyoxyéthylène *p*-cumylphényléther, les (méth)acrylates d'isooctyle, les (méth)acrylates d'isodécyle, les (méth)acrylates de tridécyle, les (méth)acrylates de tétradécyle, les (méth)acrylates de C₁₂-C₁₄ alkyle, et les (méth)acrylates de béhényle.
- [Revendication 22] Matériau élastique selon la revendication 1, le composant b) comprenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate de 2(2-éthoxyéthoxy)éthyle, et l'acrylate de tétrahydrofurfuryle.
- [Revendication 23] Matériau élastique selon la revendication 1, a), b) et c) représentant ensemble au moins 90 %, en particulier au moins 95 %, ou au moins 99 % en poids ou 100 %, en poids de la quantité totale de composants dur-

cissables par énergie présents dans la composition durcissable.

[Revendication 24] Matériau élastique selon la revendication 1, la composition durcissable comprenant de plus un composant e), le composant e) étant au moins un composé augmentant l'adhérence qui ne contient pas de fonctionnalité (méth)acrylate.

[Revendication 25] Procédé de fabrication du matériau élastique selon la revendication 1, comprenant le durcissement par énergie de la composition durcissable.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 0 982 629 A1 (MACDERMID INC [US])
1 mars 2000 (2000-03-01)

EP 2 017 087 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP [JP])
21 janvier 2009 (2009-01-21)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT