

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 040 706**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **15 58207**
⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 53/00** (2015.01), C 08 J 3/28, C 08 L 33/02

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION PHOTO-POLYMERISABLE A BASE D'UNE MATRICE (METH)ACRYLIQUE ET DE COPOLYMERES A BLOCS (METH)ACRYLIQUES.

②② Date de dépôt : 04.09.15.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.03.17 Bulletin 17/10.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 30.08.19 Bulletin 19/35.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : *INOUBLI RABER et BOURROUSSE CHARLES.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *A.P.I CONSEIL Société anonyme.*

FR 3 040 706 - B1



COMPOSITION PHOTO-POLYMERISABLE A BASE D'UNE MATRICE
(METH)ACRYLIQUE ET DE COPOLYMERES A BLOCS
(METH)ACRYLIQUES

[Domaine technique]

5 [0001] L'invention concerne le domaine des compositions durcissables par un rayonnement électromagnétique du type gamma, IR, visible ou UV.

[0002] Plus particulièrement, l'invention concerne une composition comprenant une matrice (méth)acrylique apte à être polymérisée sous rayonnement lumineux, et plus particulièrement sous rayonnement ultra-violet (UV).

10 [Art antérieur]

[0003] En général, les copolymères à blocs se nano-structurent, par ségrégation de phase entre les blocs, formant ainsi des nano-domaines, à des échelles inférieures à 50nm. Cette nano-structuration induite par les copolymères à blocs, permet, lorsqu'ils sont introduits dans une matrice thermodurcissable, de type
15 époxy par exemple, d'apporter des propriétés mécaniques améliorées telles qu'une résistance aux chocs ou à la propagation de fissures. Une telle incorporation de copolymère à blocs méthacrylique dans une résine thermodurcissable époxy est décrite dans les documents WO2006077153 ou
20 US7767757 par exemple. Les applications envisagées par l'incorporation de tels copolymères à blocs méthacryliques dans des matrices thermodurcissable époxy résident notamment dans la réalisation de matériaux composites ou encore d'adhésifs.

[0004] Cette faculté des copolymères à blocs (méth)acryliques à pouvoir
25 s'organiser à l'échelle nanométrique dans des matrices thermodurcissables a ensuite été transposée à une autre matrice thermodurcissable à base de monomères (méth)acryliques pour développer des adhésifs méthacryliques structuraux, c'est – à – dire des adhésifs « bi-composants ». De tels produits comprennent un premier composant de type résine comprenant généralement une
30 matrice de monomères associée à un ou plusieurs polymères, ainsi qu'un deuxième composant de type amorceur. L'amorceur est destiné à être mis en

contact avec la résine afin d'amorcer la polymérisation des monomères qu'elle contient, permettant à l'adhésif de durcir. L'ensemble forme un réseau polymérique réticulé et l'adhésif remplit dès lors sa fonction de colle. Cette incorporation de copolymères à blocs dans une matrice (méth)acrylique thermodurcissable pour la
5 réalisation d'adhésifs structuraux est décrite dans le document WO12131185. L'apport du copolymère à blocs (méth)acrylique permet l'obtention d'un compromis entre le module de traction-cisaillement et l'allongement à la rupture.

[0005] Il existe d'autres systèmes polymériques thermodurcissables à base de monomères de spécialité utilisés pour des polymérisations par réticulation sous
10 radiations ultraviolettes UV. Ce type de système polymérique thermodurcissable comprend un réseau tridimensionnel réticulé chimiquement et qui, tout comme les résines époxy, présente une fragilité et résiste peu aux propagations de fissures. Pour pallier ce problème, on utilise généralement des agents durcisseurs, qui peuvent éventuellement être des copolymères à blocs pour des systèmes mixtes
15 époxy/méthacryliques par polymérisation UV-cationique, tel que décrit dans le document WO2007/048819. Le document WO2008/110564 décrit également l'utilisation d'un copolymère à blocs dont un des blocs comprend du méthacrylate de méthyle, tel qu'un copolymère à blocs de type styrène-butadiène-méthacrylate
SBM par exemple, dans une matrice thermodurcissable de type époxy. Le
20 document WO2007/124911 décrit l'utilisation d'un copolymère à blocs de type SBM (styrène-butadiène-méthacrylate) ou SBS (styrène-butadiène-styrène), ou SIS (Styrène-isoprène-styrène) et leurs versions hydrogénées SEBS dans une matrice thermodurcissable de type époxy.

[0006] Il existe aussi des compositions (méth)acryliques à base de matrices
25 entièrement (méth)acryliques, comprenant des monomères et/ou d'oligomères (méth)acryliques. Ces compositions comprennent en outre un ou plusieurs photo-amorceurs permettant d'amorcer la réaction de polymérisation radicalaire sous rayonnement UV. Après exposition à la lumière, la composition (méth)acrylique réticulée obtenue est cassante et présente une résistance faible aux chocs et à la
30 propagation de fissures. Ce type de composition entièrement (méth)acrylique peut être utilisée dans de nombreuses applications parmi lesquelles on peut citer l'impression 3D, les revêtements ou les adhésifs par exemple. Or, pour ce type

d'applications, il convient d'obtenir une composition, après réticulation sous UV, qui soit résistante à la déchirure, à la propagation de fissures et aux chocs.

[Problème technique]

5 [0007] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer une composition (méth)acrylique photo-polymérisable qui permette d'obtenir, après polymérisation sous rayonnement UV, une résistance améliorée aux chocs, à la déchirure et à la propagation de fissures.

[Brève description de l'invention]

10 [0008] De manière surprenante, il a été découvert qu'une composition (méth)acrylique photopolymérisable à base d'une matrice (méth)acrylique, principalement caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un copolymère à blocs (méth)acrylique, ou un mélange de copolymères à blocs (méth)acryliques, solubilisé(s) dans ladite matrice et un ou plusieurs photoamorceur(s), présente des
15 propriétés mécaniques renforcées après réticulation sous rayonnement UV, et notamment une résistance améliorée aux chocs, à la propagation de fissures et à la déchirure.

[0009] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de la composition adhésive, à considérer isolément ou en combinaison :

- 20
- La matrice (méth)acrylique comprend un ou plusieurs monomères acryliques ou méthacryliques et un ou plusieurs oligomères acryliques ou méthacryliques ;
 - De manière avantageuse, le ou les copolymères(s) à blocs (méth)acryliques(s) est (sont) choisi(s) parmi les copolymères à blocs
25 présentant l'une des structures suivantes : B-M, M-B-M, dans lesquelles :
- Chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,

- M est un bloc polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), à savoir un homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
 - B est un bloc polymère élastomérique incompatible avec la matrice (méth)acrylique et avec le bloc M, et dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à la température ambiante, avantageusement inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -20°C ;
- 5
- Le ou les copolymère(s) (méth)acrylique(s) ne comprend que des blocs (méth)acryliques, c'est-à-dire que tous ses blocs sont des polymères ou des copolymères comprenant majoritairement des monomères (méth)acryliques ;
- 10
- Le ou les copolymère(s) à blocs (méth)acrylique(s), ainsi que les monomères et/ou les oligomères constitutifs de la matrice (méth)acryliques peuvent être fonctionnalisés.
- 15
- La matrice (méth)acrylique est une matrice thermodurcissable, et la composition (méth)acrylique est photo-réticulable ;
 - La composition comprend avantageusement (bornes comprises):
 - de 0,1 à 40%, de préférence entre 1% et 20%, avantageusement entre 5 et 15% en poids de copolymère(s) à blocs (méth)acrylique,
 - de 5 à 80% en poids de monomères acryliques et /ou méthacryliques, de préférence entre 30% et 70% en poids,
 - de 5 à 80% en poids d'oligomères acryliques et /ou méthacryliques, de préférence entre 10% et 30% en poids,
 - de 1 à 10% en poids, de préférence entre 5% et 7% en poids d'additifs d'adhérence,
 - de 0,5 à 10% en poids, de préférence entre 0,5% et 4% en poids d'un ou plusieurs photo-amorceurs.
- 20
- 25

- La composition comprend en outre de 0 à 10% en poids, de préférence entre 5% et 10% en poids d'additifs rhéologiques, physiques et/ou chimiques ;
- Le, ou les photo-amorceur(s) est (sont) choisi(s) parmi l'un au moins des composés suivants : benzophénone, phosphine oxyde, α,α -dihydroxycétone et aminocétone, sel de iodonium, et phénylglyoxylate.

[0010] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

- 10 • la Figure 1, des graphiques représentant la valeur de la dureté Persoz mesurée sur plusieurs compositions (méth)acryliques réticulées sous rayonnement UV, en fonction de la concentration de copolymère à blocs (méth)acrylique dissout dans lesdites compositions,
- 15 • la Figure 2, des graphiques représentant la valeur de la flexibilité mesurée sur plusieurs compositions (méth)acryliques réticulées sous rayonnement UV, en fonction de la concentration de copolymère à blocs (méth)acrylique dissout dans lesdites compositions.

[Description de l'invention]

- 20 [0011] Dans la suite de la description, on entend par « composition photopolymérisable » ou « composition photoréticulable » une composition pour laquelle l'amorçage de la polymérisation est déclenché par une exposition au rayonnement électromagnétique. De préférence, l'amorçage de la polymérisation de la composition selon l'invention est déclenché par une exposition à un
- 25 rayonnement ultraviolet (UV).

[0012] Par « polymère » on entend soit un copolymère soit un homopolymère.

[0013] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0014] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

[0015] On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes.

5 [0016] On entend par « homopolymère », un polymère regroupant des unités monomères identiques.

[0017] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant une ou plusieurs séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères distincts, les séquences polymères étant chimiquement différentes l'une de, ou des, autre(s)
10 et étant liées entre elles par une liaison covalente.

[0018] Le terme « (méth)acrylique » tel qu'utilisé se rapporte à tout type de composés, polymères, monomères ou oligomères, acryliques et méthacryliques. Cependant, on ne sortirait pas du cadre de l'invention si la matrice (méth)acrylique et/ou le copolymère à blocs (méth)acrylique comprennent jusqu'à 10% en poids,
15 de préférence moins de 5% en poids d'autres monomères non acryliques, choisis dans le groupe : butadiène, isoprène, styrène, styrène substitué tel que l' α -methylstyrène ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphthalènes et vinylpyridines.

[0019] Le terme « polymère thermoplastique » tel qu'utilisé se rapporte à un polymère ayant une température de transition vitreuse T_g supérieure à la
20 température ambiante.

[0020] Le terme « polymère thermodurcissable » tel qu'utilisé se rapporte à une matière plastique qui se transforme de manière irréversible par polymérisation en un réseau polymère insoluble.

25 [0021] Au sens de l'invention, un « oligomère » est un composé polymère de petite taille, comprenant entre 2 et 30 monomères, c'est-à-dire dont le degré de polymérisation est compris entre 2 et 30.

[0022] La composition selon l'invention est avantageusement une composition monocomposant, c'est-à-dire « prête à l'emploi » et qui ne nécessite pas d'être
30 séparée en deux pour éviter qu'elle ne polymérise d'elle-même. La composition

comprend un ou plusieurs photo-amorceurs qui permettent d'initier la polymérisation dès lors que la composition est exposée à un rayonnement lumineux, et plus particulièrement un rayonnement UV. Par conséquent, tous les constituants de la composition peuvent être mélangés sans risque d'une polymérisation intempestive, tant que la composition n'est pas exposée à un rayonnement lumineux.

[0023] La composition photopolymérisable selon l'invention, comprend avantageusement un copolymère à blocs (méth)acrylique, ou un mélange de copolymères à blocs (méth)acryliques solubilisé dans une matrice (méth)acrylique, et un ou plusieurs photoamorceur(s) destinés à permettre l'amorçage de la réticulation des monomères (méth)acryliques et des oligomère(s) (méth)acrylique(s) de la matrice (méth)acrylique par exposition à la lumière et en particulier aux rayons UV.

La matrice (méth)acrylique

[0024] Les monomères et oligomères (méth)acryliques sont de préférence choisis parmi des acrylates d'alkyle et/ou des méthacrylates d'alkyle. Les monomères constitutifs de la matrice peuvent être des monomères acryliques et/ou méthacryliques aliphatiques, linéaires et/ou ramifiés, et/ou des monomères méthacrylates cycliques, et/ou des monomères méthacrylates aromatiques.

[0025] De préférence, ledit monomère (méth)acrylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle contenant de préférence 1 à 12 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques. Avantageusement, les monomères (méth)acryliques sont choisis dans les groupes suivants:

- esters d'un alcool (ester monofonctionnel) ou polyol (ester multifonctionnel) avec l'acide acrylique ou méthacrylique, la fonctionnalité pouvant aller de 1 à 6. Ledit alcool ou polyol peut être alcoylé (éthoxy ou propoxy). Ledit alcool ou polyol peut être linéaire ou branché, aliphatique ou cycloaliphatique ;

- époxy acrylates ou méthacrylates mono ou multifonctionnels dérivés de la réaction d'acide acrylique ou méthacrylique avec un composé mono ou polyépoxydé ;

5 - uréthane acrylates dérivés de la réaction d'un acrylate ou méthacrylate hydroxylé (tel que hydroxy alkyl acrylate ou méthacrylate avec alkyl en C2 à C4, en particulier l'hydroxy éthyl acrylate ou méthacrylate, HEA ou HEMA) sur un isocyanate ou polyisocyanate, de préférence aliphatique ou cycloaliphatique ;

10 - aminoacrylates mono ou multifonctionnels en acrylates, dérivés de l'addition de Michael d'une amine secondaire sur un acrylate multifonctionnel et saturation partielle par cette addition des fonctions acrylates (avec au moins une sinon plusieurs fonctions acrylates résiduels par molécule aminoacrylate).

[0026] Les oligomères (méth)acryliques sont choisis dans les groupes suivants:

15 - polyéthers acrylates ou méthacrylates résultant de l'esterification par l'acide acrylique ou méthacrylique d'un polyéther polyol ou monool, de Mn pouvant aller jusqu'à 2000 (oligoéther à base d'unité alcoxy en C2 à C4 en particulier polyoxyéthylènes ou polyoxypropylènes ou de copolyéthers statistiques ou séquencés oxyéthylène/oxypropylène). Le polyoxyéthylène ou polyoxypropylène est également appelé polyéthylène glycol ou polypropylène glycol ;

20 - polyesters acrylates ou méthacrylates dérivés de l'esterification par l'acide acrylique ou méthacrylique d'un polyester polyol ou monool. Lesdits polyesters sont des produits de polycondensation entre un polyacide (diacide) et un polyol (diol) et peuvent être de structure variable en fonction des structures de ces composants polyacides et/ou polyols ;

25 - polyuréthanes acrylates ou méthacrylates qui peuvent résulter de la réaction d'esterification d'un polyuréthane polyol ou monool par l'acide acrylique ou méthacrylique ou de la réaction entre un prépolymère (oligomère) polyuréthane polyisocyanate et un hydroxyalkyl acrylate ou méthacrylate ;

30 - oligomères époxy acrylates résultant de l'acrylation ou méthacrylation d'un oligomère mono ou polyépoxydé (par exemple oligodiènes époxydés comme polybutadiène époxydé ou huiles polyinsaturés époxydés) ;

- oligomères acryliques acrylés ou méthacrylés comme les copolymères de méthacrylate de glycidyle (MAGLY) avec un autre comonomère acrylique ou méthacrylique, par réaction avec l'acide acrylique ou méthacrylique.

5 [0027] De préférence, la composition adhésive comprend de 5% à 80% en poids, et de manière davantage préférée de 30% à 70% en poids de monomères (méth)acryliques.

[0028] De préférence, la composition adhésive comprend de 5% à 80% en poids, et de manière davantage préférée de 10% à 30% en poids d'oligomères (méth)acryliques.

10 [0029] De préférence, la matrice est entièrement (méth)acrylique, de sorte que les monomères et les oligomères qu'elle comprend sont tous (méth)acryliques.

Le copolymère à blocs (méth)acrylique

15 [0030] On parlera par la suite de « copolymère (méth)acrylique » pour désigner un copolymère (méth)acrylique ou un mélange de copolymères (méth)acryliques.

[0031] Le copolymère à blocs est dit « (méth)acrylique » en ce qu'au moins un de ses blocs constitutifs est un polymère ou copolymère à base de monomères (méth)acryliques.

20 [0032] Le copolymère à blocs (méth)acrylique est choisi de préférence, parmi les copolymères à blocs comprenant un ou plusieurs blocs M et un ou plusieurs blocs B.

25 [0033] On choisira plus particulièrement les copolymères à blocs présentant l'une des structures suivantes : B-M, M-B-M, dans lesquelles chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente, et dans lesquelles M est un bloc polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle et dans lesquelles B est un bloc polymère élastomérique incompatible avec la matrice (méth)acrylique et avec le bloc M, et

dont la température de transition vitreuse (T_g) est inférieure à la température ambiante, avantageusement inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -20°C .

[0034] **S'agissant du dibloc B-M**, le bloc M est constitué de monomères de méthacrylate de méthyle ou contient au moins 50% en masse de méthacrylate de méthyle, de préférence au moins 75% en masse de méthacrylate de méthyle. Les autres monomères constituant le bloc M peuvent être des monomères acryliques ou non.

[0035] Parmi les monomères non-acryliques pouvant constituer le bloc M on peut citer à titre d'exemple non limitatif les monomères choisis dans le groupe : butadiène, isoprène, styrène, styrène substitué tel que l' α -méthylstyrène ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphthalènes et vinylpyridines.

[0036] Avantageusement, les monomères pouvant constituer le bloc M sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, le méthacrylate de propyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de pentyle, l'acrylate de pentyle, le méthacrylate d'hexyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, les amides dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique tel que le N,N-diméthylacrylamide (DMA), le 2-méthoxy éthylacrylate ou méthacrylate, le 2-aminoéthylacrylate ou méthacrylate, le (méth)acrylate de polyéthylène glycole (PEG), dans lequel le groupe PEG a une masse molaire allant de 400 à 10.000 g/mol, et leurs mélanges.

[0037] Le monomère utilisé pour synthétiser le bloc B élastomérique peut être un (méth)acrylate d'alkyle, on obtient les T_g suivantes entre parenthèses suivant le nom de l'acrylate : l'acrylate d'éthyle (-24°C), l'acrylate de butyle (-54°C), l'acrylate de 2-éthylhexyle (-85°C), l'acrylate d'hydroxyéthyle (-15°C) et le méthacrylate de 2-éthylhexyle (-10°C). On utilise avantageusement l'acrylate de butyle. Selon un mode de réalisation, le bloc B comprend en outre jusqu'à 5% en poids de des monomères acryliques ou non, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le

styrène, le butadiène, un styrène substitué, l'isoprène, un cyclosiloxane, une vinylnaphthalène ou une vinylpyridine.

[0038] Le dibloc B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Le dibloc B-M est avantageusement constitué d'une fraction
5 massique en M comprise entre 5 et 95% et de préférence entre 15 et 85%.

[0039] **S'agissant du tribloc M-B-M**, M est constitué des mêmes monomères et éventuellement comonomères que le bloc M du dibloc B-M. Les deux blocs M du tribloc M-B-M peuvent être identiques ou différents. Ils peuvent être aussi
10 différents par leur masse molaire mais constitués des mêmes monomères. Le bloc B est constitué des mêmes monomères et éventuellement comonomères que le bloc B du dibloc B-M.

[0040] Le tribloc M-B-M a une masse molaire moyenne en nombre qui peut être comprise entre 10000 g/mol et 500000 g/mol, de préférence comprise entre 20000 et 200000 g/mol. Avantageusement le tribloc M-B-M a les compositions suivantes
15 en M et B exprimées en fraction massique, le total étant 100% :

- M : entre 10 et 80% et de préférence entre 15 et 70%.
- B : entre 90 et 20% et de préférence entre 85 et 30%.

[0041] Les copolymères à blocs utilisés dans les matériaux de la présente invention peuvent être fabriqués par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) par
20 exemple selon les procédés décrits dans les documents WO 96/24620 et WO 00/71501.

[0042] Selon un mode de réalisation, l'un au moins parmi les blocs M et B est fonctionnalisé au moyen d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions
25 acide, amine, amide, époxy, thiol, les groupes ammonium quaternaires, les groupes chlorés et les groupes fluorés.

[0043] De préférence, le copolymère à blocs (méth)acrylique ne comprend que des blocs (méth)acryliques, c'est-à-dire que tous ses blocs sont des polymères ou copolymères à base de monomères (méth)acryliques. En particulier, les blocs B et

M du copolymère dibloc B-M ou tribloc M-B-M sont des polymères à base de monomères (méth)acryliques.

[0044] Selon un mode de réalisation, le copolymère à blocs ne comprend pas de monomères ou de groupes fonctionnels styréniques.

5 [0045] De préférence, la composition adhésive photo-polymérisable selon l'invention comprend entre 0,1 et 40% en poids de copolymère à blocs (méth)acrylique solubilisé dans la matrice (méth)acrylique. De manière encore plus préférée, elle comprend entre 1 et 20%, et avantageusement entre 5 et 15% en poids de copolymère à blocs.

10 [0046] **En ce qui concerne le ou les photo-amorceurs**, ceux-ci sont avantageusement choisis parmi l'un au moins des composés suivants : benzophénone, phosphine oxyde, α,α -dihydroxycétone, amino cétone, sel de iodonium, et phénylglyoxylate.

[0047] De préférence, la composition photo-polymérisable selon l'invention
15 comprend entre 0,5% et 10% en poids de photo-amorceur, et de manière davantage préférée, elle en contient entre 0,5 % et 4% en poids.

[0048] Selon l'application à laquelle la composition photo-polymérisable est destinée, celle-ci peut en outre comprendre différents additifs. De préférence, elle comprend entre 0% et 20% en poids d'additifs tels que par exemple des additifs
20 rhéologiques physiques et/ou chimiques, et des additifs d'adhérence.

Exemples

[0049] La dureté Persoz et la flexibilité de différentes compositions (méth)acryliques obtenues après photo-réticulation ont été mesurées et
25 comparées afin d'évaluer l'effet de l'introduction d'un ou plusieurs copolymères à blocs (meth)acryliques dans une telle composition.

[0050] Le test de mesure de dureté Persoz, mené selon la norme ISO1522, consiste à mesurer le temps d'amortissement d'un pendule oscillant sur une surface test. L'amplitude d'oscillation du pendule, qui dépend de la dureté, est
30 détectée grâce à des faisceaux photoélectriques du pendule. Elle décroît plus vite

sur des surfaces souples. La composition à examiner est appliquée en film de 100µm d'épaisseur sur une surface test constituée d'une plaque en verre. La composition est réticulée par passage sous une lampe UV, Fusion Hg 120W/cm², à une vitesse de 10m/min. Le résultat du test de dureté Persoz est donné en nombre d'oscillations avant l'amortissement des oscillations du pendule au contact de la plaque de verre revêtue de la composition réticulée, c'est –à-dire lorsque l'amplitude des oscillations passe de 12° à 4°.

[0051] La mesure de flexibilité, quant-à-elle, consiste à appliquer un film de 100µm d'épaisseur de la composition à examiner sur une plaque de test de la marque Q-Panel, en acier lisse de 2,5 mm d'épaisseur, dont la référence commerciale est D-46[®] Q-Panel. La composition est réticulée par passage de la plaque d'acier revêtue du film de ladite composition, sous une lampe UV, Fusion Hg 120W/cm², à une vitesse de 10m/min. La plaque revêtue de la composition photo-réticulée est alors courbée sur des mandrins cylindriques, selon la norme ISO1519. Le résultat de la mesure est exprimé par la valeur, en mm, du rayon de courbure le plus faible que l'on peut infliger au revêtement sans qu'il ne se fissure ni se décolle du support.

[0052] Les différentes compositions étudiées sont les suivantes :

[0053] Une première composition de référence, référencée Cr sur le Figures 1 et 2, comprend une matrice (méth)acylique à base de monomères de 3-méthyl 1,5-pentanediol diacrylate (MPDA), et un photo-amorceur. Les courtes chaînes polymères obtenues par polymérisation de ce monomère donnent un haut niveau de réticulation et par conséquent un film dur et fragile.

[0054] Une deuxième composition, référencée C1, comprend la matrice de la composition de référence Cr, dans laquelle est solubilisé un copolymère à blocs de type Poly(méthacrylate de méthyle-acrylate de butyle- méthacrylate de méthyle) (PMMA -b- PBA -b- PMMA), dont le nom commercial est « Nanostrength ». La composition comprend en outre le même photo-amorceur que la composition de référence Cr.

[0055] Une troisième composition, référencée C2, comprend la même matrice et le même photo-amorceur que la composition de référence Cr. Un copolymère à

blocs de type Poly(méthacrylate de méthyle-acrylate de butyle- méthacrylate de méthyle) (PMMA -b- PBA -b- PMMA), dont le nom commercial est « Nanostrength » est solubilisé dans la matrice. La différence entre les deuxième et troisième compositions C1 et C2 réside essentiellement dans la polarité du copolymère à blocs solubilisé dans la matrice. La masse molaire des deux copolymères à blocs de ces deux compositions étant sensiblement identique.

[0056] Une quatrième composition, référencée C3, comprend la même matrice et le même photo-amorceur que la composition de référence Cr. Un copolymère à blocs de type Poly(méthacrylate de méthyle-acrylate de butyle- méthacrylate de méthyle) (PMMA -b- PBA -b- PMMA), dont le nom commercial est « Nanostrength » est solubilisé dans la matrice. La masse molaire de ce copolymère à blocs est très grande par rapport à la masse molaire des copolymères à blocs incorporés dans les deuxième et troisième compositions C1 et C2. Le ratio entre les blocs est en outre différent et le copolymère à blocs est fonctionnalisé avec un groupe fonctionnel différent des autres copolymères à blocs des autres compositions.

[0057] Une cinquième composition, référencée C4, comprend la même matrice et le même photo-amorceur que la composition de référence Cr. Un copolymère à blocs de type Poly(méthacrylate de méthyle-acrylate de butyle) (PMMA -b- PBA), dont le nom commercial est « Nanostrength » est solubilisé dans la matrice. Le ratio entre les blocs de ce copolymère à blocs sont semblables à celui des copolymères à blocs incorporés dans les deuxième et troisième compositions C1 et C2, mais sa masse molaire est très inférieure.

[0058] Les copolymères à blocs sont dissous dans chaque matrice (méth)acrylique à une température de 90°C pour réduire le temps de dissolution. Il reste cependant possible de réaliser cette étape de dissolution à température ambiante.

[0059] Les solutions obtenues sont stables, homogènes, transparentes et avec une viscosité qui varie en fonction du taux de copolymère à blocs dissout.

[0060] A ces solutions est ajouté un photo-amorceur à hauteur de 4% en poids. Ce photo-amorceur est un hydroxy cétone, dont le nom commercial est « Speecure®1173 ».

5 [0061] Chaque composition est soumise à une radiation UV sous une lampe Fusion 120W/cm² entraîné sur un convoyeur à une vitesse de 10m/min pour polymérisation.

[0062] La dureté Persoz et la flexibilité des différentes compositions ont ensuite été mesurée selon les protocoles décrits ci-dessus.

10 [0063] Les Figures 1 et 2 représentent respectivement la dureté et la flexibilité des différentes compositions Cr à C4 après réticulation, en fonction de deux concentrations différentes en copolymères à blocs, les concentrations respectives étant de 15% et 25% en poids.

15 [0064] Il ressort des Figures 1 et 2 que l'ajout de copolymère à blocs (méth)acrylique dans la composition (méth)acrylique présente un effet positif sur le compromis dureté /flexibilité par rapport à la composition de référence Cr. La composition C2, notamment, permet d'obtenir les meilleurs compromis de performance comparativement aux autres grades de copolymère à blocs.

REVENDICATIONS

1. Composition photo-polymérisable à base d'une matrice (méth)acrylique, comprenant en outre un copolymère à blocs (méth)acrylique, ou un mélange de copolymères à blocs (méth)acryliques, solubilisé(s) dans ladite matrice (méth)acrylique et un ou plusieurs photoamorceur(s), caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 15% en poids dudit copolymère à blocs (méth)acrylique ou mélange de copolymères à blocs (méth)acryliques.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la matrice (méth)acrylique comprend un ou plusieurs monomères acryliques ou méthacryliques et/ou un ou plusieurs oligomères acryliques ou méthacryliques.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle ledit copolymère à blocs (méth)acrylique est choisi parmi les copolymères à blocs présentant l'une des structures suivantes : B-M, M-B-M, dans lesquelles :
 - Chaque bloc est relié à l'autre au moyen d'une liaison covalente ou d'une molécule intermédiaire reliée à l'un des blocs par une liaison covalente et à l'autre bloc par une autre liaison covalente,
 - M est un bloc polymère de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) homopolymère ou un copolymère comprenant au moins 50% en poids de méthacrylate de méthyle,
 - B est un bloc polymère élastomérique incompatible avec la matrice (méth)acrylique et avec le bloc M, et dont la température de transition vitreuse (Tg) est inférieure à la température ambiante, avantageusement inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -20°C.
4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle tous les blocs dudit copolymère à blocs sont des polymères ou des copolymères à base de monomères (méth)acryliques.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les oligomères et monomères constituant la matrice sont tous (méth)acryliques.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle la matrice (méth)acrylique et/ou le copolymère à blocs (méth)acrylique comprend jusqu'à 10% en poids, de préférence moins de 5% en poids d'autres monomères non acryliques, choisis dans le groupe : butadiène, isoprène, styrène, styrène substitué tel que l' α -methylstyrène ou le tert-butylstyrène, cyclosiloxanes, vinylnaphtalènes et vinylpyridines.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans laquelle les monomères constituant le bloc M sont choisis parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acide méthacrylique, l'acide acrylique, le méthacrylate de propyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de pentyle, l'acrylate de pentyle, le méthacrylate d'hexyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, les amides dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique tel que le N,N-diméthylacrylamide (DMA), le 2-méthoxyéthylacrylate ou méthacrylate, le 2-aminoéthylacrylate ou méthacrylate, le (méth)acrylate de polyéthylène glycole (PEG), dans lequel le groupe PEG a une masse molaire allant de 400 à 10.000 g/mol, et leurs mélanges.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans laquelle le bloc B est un polymère d'un (méth)acrylate d'alkyle choisi parmi l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate de 2-éthylhexyle.
9. Composition selon la revendication 8 dans laquelle le bloc B comprend en outre jusqu'à 5% en poids de des monomères acryliques ou non, tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le styrène, le butadiène, un styrène substitué, l'isoprène, un cyclosiloxane, une vinylnaphtalène ou une vinylpyridine.

10. Composition selon l'une des revendications 3 à 9 dans laquelle l'un au moins parmi les blocs M et B est fonctionnalisé au moyen d'une ou plusieurs fonctions choisies parmi les fonctions acide, amine amide, époxy, thiol, les groupes ammonium quaternaires, les groupes chlorés et les groupes fluorés.

5 **11.** Composition selon l'une des revendications 2 à 10 dans laquelle ledit monomère acrylique ou méthacrylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, les monomères acryliques d'alkyle, les monomères méthacryliques d'alkyle et leurs mélanges, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques, et est de préférence choisi dans les groupes suivants:

10 - esters d'un alcool (ester monofonctionnel) ou polyol (ester multifonctionnel) avec l'acide acrylique ou méthacrylique, la fonctionnalité pouvant aller de 1 à 6. Ledit alcool ou polyol peut être alcoxylé (éthoxy ou propoxy) ;

- époxy acrylates ou méthacrylates mono ou multifonctionnels dérivés de la réaction d'acide acrylique ou méthacrylique avec un composé mono ou polyépoxydé ;

15 - uréthane acrylates dérivés de la réaction d'un acrylate ou méthacrylate hydroxylé, tel que hydroxy alkyl acrylate ou méthacrylate avec alkyl en C2 à C4, en particulier l'hydroxy éthyl acrylate ou méthacrylate, avec un isocyanate ou polyisocyanate, de préférence aliphatique ou cycloaliphatique ;

20 - aminoacrylates mono ou multifonctionnels en acrylates, dérivés de l'addition de Michael d'une amine secondaire sur un acrylate multifonctionnel et saturation partielle par cette addition des fonctions acrylates, avec au moins une sinon plusieurs fonctions acrylates résiduels par molécule aminoacrylate.

12. Composition selon l'une des revendications 2 à 11 dans laquelle lesdits oligomères (méth)acryliques sont choisis dans les groupes suivants:

25 - polyéthers acrylates ou méthacrylates résultant de l'esterification par l'acide acrylique ou méthacrylique d'un polyéther polyol ou monoool, de Mn pouvant aller jusqu'à 2000 (oligoéther à base d'unité alcoxy en C2 à C4 en particulier

polyoxyéthylènes ou polyoxypropylènes ou de copolyéthers statistiques ou séquencés oxyéthylène/oxypropylène) ;

- polyesters acrylates ou méthacrylates dérivés de l'esterification par l'acide acrylique ou méthacrylique d'un polyester polyol ou monool ;

5 - polyuréthanes acrylates ou méthacrylates qui peuvent résulter de la réaction d'esterification d'un polyuréthane polyol ou monool par l'acide acrylique ou méthacrylique ou de la réaction entre un prépolymère (oligomère) polyuréthane polyisocyanate et un hydroxyalkyl acrylate ou méthacrylate ;

10 - oligomères époxy acrylates résultant de l'acrylation ou méthacrylation d'un oligomère mono ou polyépoxydé (par exemple oligodiènes époxydés comme polybutadiène époxydé ou huiles polyinsaturés époxydés) ;

- oligomères acryliques acrylés ou méthacrylés comme les copolymères de méthacrylate de glycidyle avec un autre comonomère acrylique ou méthacrylique, par réaction avec l'acide acrylique ou méthacrylique.

15 **13.** Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- de 5% à 15%, en poids de copolymère(s) à blocs (méth)acrylique,
- de 5 à 80% en poids de monomères acryliques et /ou méthacryliques, de préférence entre 30% et 70% en poids,
- 20 - de 5 à 80% en poids d'oligomères acryliques et /ou méthacryliques, de préférence entre 10% et 30% en poids,
- de 1 à 10% en poids, de préférence entre 5% et 7% en poids d'additifs d'adhérence,
- de 0,5 à 10% en poids, de préférence entre 0,5% et 4% en poids d'un ou
- 25 plusieurs photo-amorceurs.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matrice (méth)acrylique est une matrice thermodurcissable, et la composition (méth)acrylique est photo-réticulable,

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le, ou les, photo-amorceur(s) est (sont) choisi(s) parmi l'un au moins des composés suivants : benzophénone, phosphine oxyde, α,α -dihydroxycétone et amino cétone, sel de iodonium, et phénylglyoxylate.

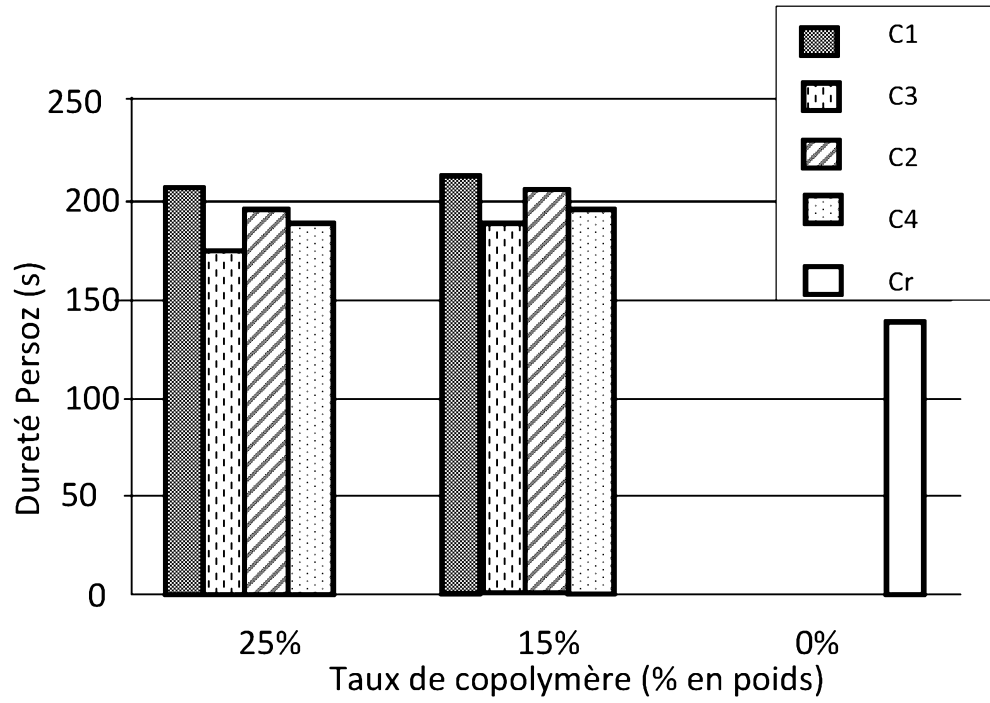


FIG. 1

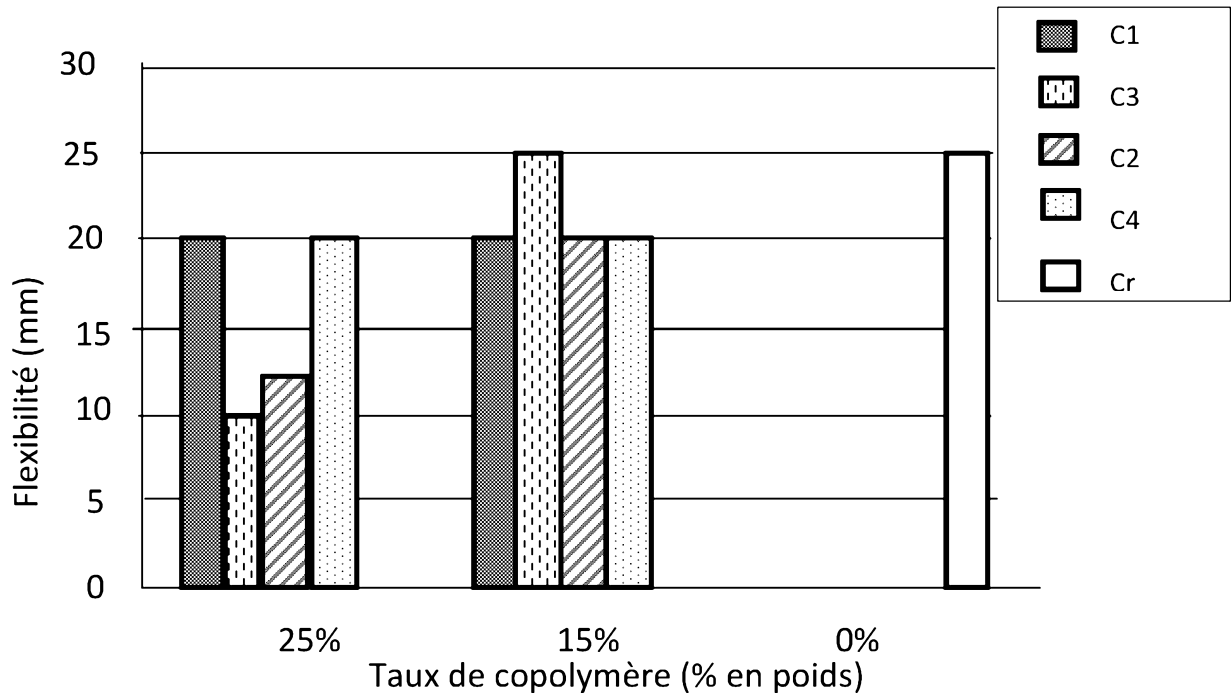


FIG. 2

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 2 492 289 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC [JP]) 29 août 2012 (2012-08-29)

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