



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2017/02/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2017/08/31
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2020/12/15
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2018/08/07
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2017/050398
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2017/144819
(30) Priorité/Priority: 2016/02/24 (FR1651491)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 290/06* (2006.01),
C08L 51/08 (2006.01), *C09D 151/08* (2006.01),
C09J 151/08 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
INOUBLI, RABER, FR;
BOURRIGAUD, SYLVAIN, FR;
REY, CATHY, FR;
BOURROUSSE, CHARLES, FR
(73) Propriétaire/Owner:
ARKEMA FRANCE, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERISABLE DE FAIBLE VISCOSITE PRECURSEUR DE MATERIAUX RENFORCES A L'IMPACT
(54) Title: LOW-VISCOSITY POLYMERIZABLE PRECURSOR COMPOSITION FOR IMPACT-REINFORCED MATERIALS

(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne une composition polymérisable de faible viscosité utile comme précurseur de matériaux renforcés à l'impact. La composition comprend un mélange d'un monomère susceptible de polymériser radicalairement possédant au moins une fonction polymérisable, d'une séquence souple polymérique dormante susceptible de générer au moins un radical, et d'un générateur de radicaux libres issu de la décomposition d'un photoamorceur, où ladite séquence souple polymérique dormante a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C mesurée par DSC et une masse moléculaire en poids comprise entre 5000 et 1000000 g/mole et est présente dans la composition dans une teneur comprise entre 0,1 et 5% massique, 5% exclus. La composition est utile dans les domaines des adhésifs, liants de coextrusion, les vernis et revêtements, les résines d'imprégnation de tissus ou matériaux tissés de fibres courtes ou longues, minérales ou non, l'impression sur support souple ou l'impression 3D.

ABRÉGÉ

L'invention concerne une composition polymérisable de faible viscosité utile comme précurseur de matériaux renforcés à l'impact. La composition comprend un mélange d'un monomère susceptible de polymériser radicalairement possédant au moins une fonction polymérisable, d'une séquence souple polymérique dormante susceptible de générer au moins un radical, et d'un générateur de radicaux libres issu de la décomposition d'un photo-amorceur, où ladite séquence souple polymérique dormante a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C mesurée par DSC et une masse moléculaire en poids comprise entre 5000 et 1000000 g/mole et est présente dans la composition dans une teneur comprise entre 0,1 et 5% massique, 5% exclus. La composition est utile dans les domaines des adhésifs, liants de coextrusion, les vernis et revêtements, les résines d'imprégnation de tissus ou matériaux tissés de fibres courtes ou longues, minérales ou non, l'impression sur support souple ou l'impression 3D.

Composition polymérisable de faible viscosité précurseur de
matériaux renforcés à l'impact

5

La présente invention concerne une composition polymérisable de faible viscosité précurseur de matériaux renforcés à l'impact.

Une telle composition est utile dans les domaines tels que
10 les adhésifs, les vernis et revêtements, les résines d'imprégnation de tissus ou matériaux tissés, dans les revêtements de supports souples ou encore dans les procédés d'impression 3D.

La composition peut être polymérisée à l'aide d'un photo-
15 amorceur sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique (gamma, UV, visible, infrarouge) issu d'une source telle qu'une lampe susceptible de générer de tels rayonnements (lasers, les lampes à arc plasma, au xénon, au mercure, les lampes halogènes ou les lampes à diodes
20 électroluminescentes). En outre s'agissant des applications en impression 3D, une source émettrice multi-photonique peut être utilisée.

Selon une alternative à l'invention, la composition peut
25 aussi être polymérisée à l'aide d'un amorceur radicalaire.

Dans ces domaines techniques, on recherche des compositions qui présentent de bonnes propriétés mécaniques à l'issue de la polymérisation et qui à l'application, c'est-à-dire avant
30 polymérisation présentent une faible viscosité.

Il est connu de renforcer de telles compositions par des particules cœur-écorce. Cependant, de telles compositions polymérisées présentent un niveau de résistance à la

propagation de fissures et à l'impact insuffisant lorsqu'on recherche des compositions qui présentent des faibles viscosité typiquement inférieures à 10 Pa.S. Par ailleurs cette approche nécessite de préparer ces particules
5 séparément ce qui complique la fabrication de ces compositions.

Une autre approche améliorée consiste à renforcer de telles compositions polymérisées à l'aide de copolymères à blocs.
10 Une telle approche est décrite par exemple dans WO2008110564 ou encore WO2007124911.

Cependant l'incorporation d'un modifiant choc qu'il soit du type cœur-écorce ou copolymère à bloc, outre l'obligation de
15 la préparer séparément, induit une élévation de la viscosité de la composition ce qui peut poser des problèmes d'utilisation dans les différents domaines concernés par l'invention par exemple l'imprégnation de fibres tissées ou dans le domaine de l'impression 3 D. En effet dans ce dernier
20 cas il a été remarqué qu'il était préférable qu'une composition présente un comportement rhéologique de type newtonien plutôt que pseudo plastique, ceci pour éviter les phénomènes de turbulence et donc de garder des profils d'écoulement laminaires.

25

La demanderesse a constaté que l'incorporation de séquences polymériques souples réactives sous forme « dormantes » et conférant à la composition polymérisée des propriétés de résistance mécaniques est possible et permet avantageusement
30 de palier aux inconvénients constatés dans l'art antérieur.

Résumé de l'invention :

L'invention concerne une composition polymérisable comprenant un mélange d'au moins un monomère susceptible de polymériser radicalairement et possédant au moins une fonction polymérisable, d'au moins une séquence souple polymérique dormante susceptible de générer au moins un radical, et au moins un générateur de radicaux libres issu de la décomposition d'un photo-amorceur.

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne une composition polymérisable comprenant un mélange d'au moins un monomère susceptible de polymériser radicalairement et possédant au moins une fonction polymérisable, d'au moins une séquence souple polymérique dormante susceptible de générer au moins un radical, et d'au moins un générateur de radicaux libres issu de la décomposition d'un photo-amorceur, où ladite au moins une séquence souple polymérique dormante a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C mesurée par DSC et une masse moléculaire en poids comprise entre 5000 et 1000000 g/mole et est présente dans la composition dans une teneur comprise entre 0,1 et 5% massique, 5% exclus.

Selon un mode de réalisation optionnel, la composition est telle qu'au moins une séquence souple polymérique dormante est une polyalcoxyamine représentée par la formule $Z(-T)_n$ dans laquelle Z désigne le segment souple, T un nitroxyde et n est un entier supérieur ou égal à 1. Selon un mode de réalisation optionnel, le nitroxyde est le N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde. Selon un autre mode de réalisation optionnel, Z est une séquence comprenant de l'acrylate de butyle.

Selon encore un autre mode de réalisation optionnel, la composition est telle que ledit au moins un monomère susceptible de polymériser radicalairement est un acrylate ou un méthacrylate multifonctionnels ou non.

5 Selon encore un autre mode de réalisation optionnel, la composition est telle que ladite au moins une séquence souple polymérique dormante comprend une séquence polymérique fonctionnelle susceptible de polymériser radicalairement du type polyester aliphatique diacrylate ou polyuréthane
10 diacrylate.

Selon encore un autre mode de réalisation optionnel, la composition est telle que le générateur de radicaux libres est issu de la décomposition d'un photo-amorceur choisi parmi les
15 dérivés des éthers de benzoïnes, les hydroxyalkylphénones, les dialkoxyacétophénones, les dérivés des oxydes d'acylphosphine, les cétones sulphides, les dérivés de sulfonylcétones, les benzophénones, les thioxanthonnes et leurs mélanges.

Selon encore un autre mode de réalisation optionnel, la composition présente une viscosité inférieure à 10 Pa.s à
20 20°C.

La présente invention concerne également l'utilisation d'une composition selon l'invention, dans les domaines des adhésifs, liants de coextrusion, les vernis et revêtements, les résines d'imprégnation de tissus ou matériaux tissés de fibres courtes
25 ou longues, minérales ou non, l'impression sur support souple ou l'impression 3D.

Selon un mode de réalisation optionnel, la composition peut être utilisée dans l'impression sur support souple, où le support souple est un papier, un polymère ou un métal.

Brève description des Figures :

5 La Figure 1 représente la méthode utilisée pour mesurer la viscosité des formulations par géométrie couette.

La Figure 2 représente les courbes de viscosité de différentes formulations en fonction du taux de cisaillement.

10 La Figure 3 représente les courbes de viscosité de différentes formulations en fonction du pourcentage de modifiant choc.

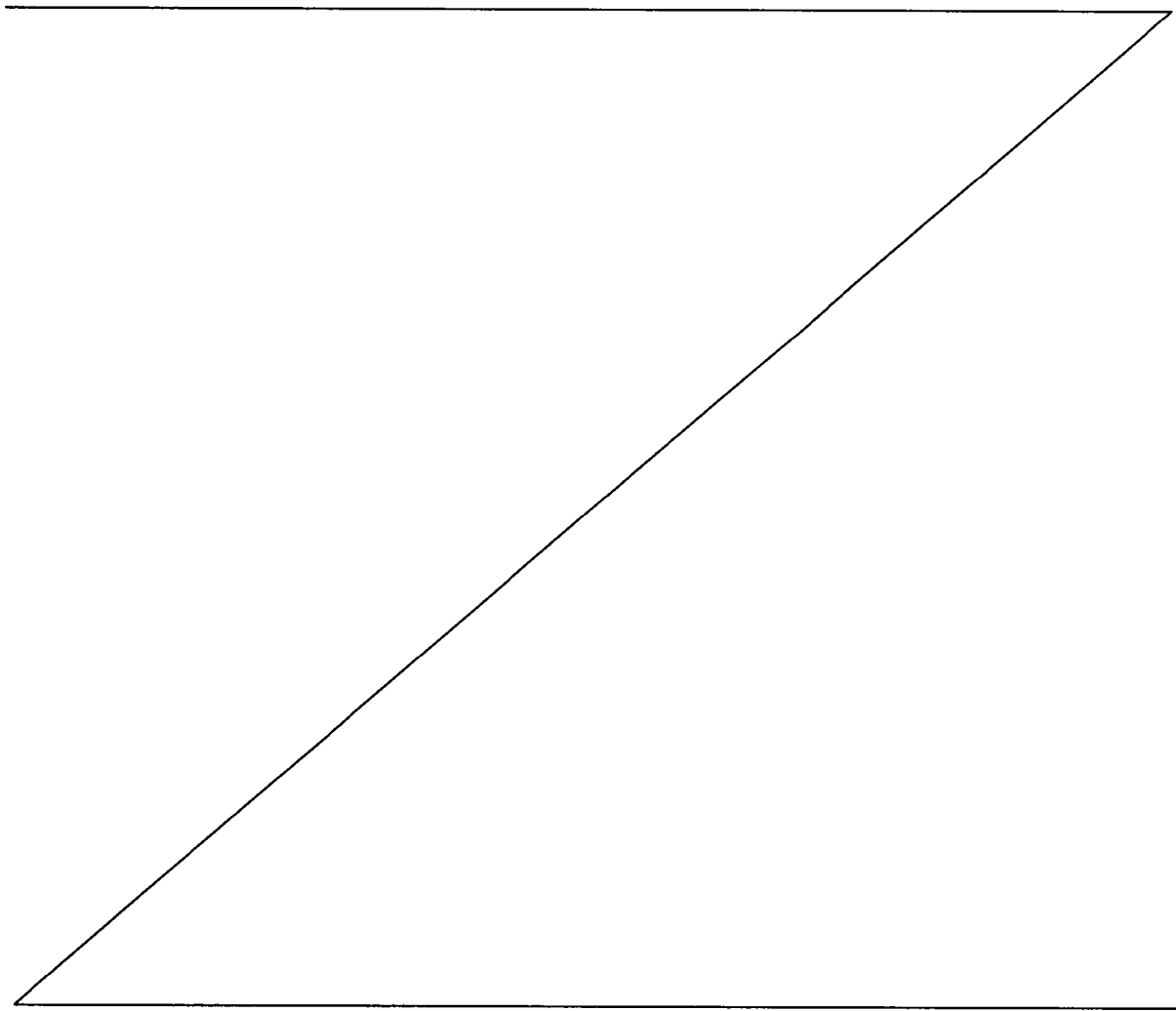
La Figure 4 montre l'influence du pourcentage de modifiant choc dans différentes formulations sur la résistance à l'impact.

15 La Figure 5 montre l'influence du taux de PABu dans différentes formulations sur la résistance à l'impact.

Description détaillée :

20 S'agissant des monomères susceptibles de polymériser radicalairement, il peut s'agir de monomères multifonctionnels ou non choisis parmi les monomères vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique ou (méth)acrylique choisi plus particulièrement parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l'alpha-méthylstyrène, les styrènes silylés, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou

d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, d'isobornyle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les
5 acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxy-polyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que
10 l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les



acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyethyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou
5 d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle (MAM), de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de phényle ou de naphthyle, d'isobornyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le
10 méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-
15 polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-
20 méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-
25 imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamido-propyltriméthyle ammonium (MAPTAC), les
30 méthacrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyethyle, l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémi-maléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, les

polyacrylates de polyols, les polyacrylates d'alkylèneglycol ou l'acrylate d'allyle, le diacrylate d'éthylène glycol, de 1,3-butylène glycol, de 1,4-butylène glycol, les monomères méthacryliques polyfonctionnels tels que les

5 polyméthacrylates de polyols, les polyméthacrylates d'alkylèneglycol ou le méthacrylate d'allyle, le diméthacrylate d'éthylène glycol, de 1,3-butylène glycol, de 1,4-butylène glycol, le divinylbenzène ou le trivinylbenzène, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone,

10 les (alcoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène, le 1,1- diphényl éthylène,

15 les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinylidéniques, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, seuls ou en mélange.

20 S'agissant des monomères susceptibles de polymériser radicalairement, il peut aussi s'agir de séquences polymériques ou oligomériques susceptibles de polymériser radicalairement en complément d'un ou plusieurs monomères listés précédemment. Par séquences polymériques ou

25 oligomériques susceptibles de polymériser radicalairement, on entend des séquences polymériques ou oligomériques présentant une Tg (température de transition vitreuse) quelconque mesurée par DSC (analyse thermique différentielle) mais de préférence supérieure à 0°C et de

30 façon encore préférée supérieure à 50°C et possédant au moins une double liaison.

Il peut s'agir d'époxy acrylates ou méthacrylates mono ou multifonctionnels dérivés de la réaction d'acide acrylique ou méthacrylique avec un composé mono ou polyépoxydé, d'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 éthyle acrylate ou méthacrylate, HEA ou HEMA) sur un isocyanate ou polyisocyanate, de préférence aliphatique ou cycloaliphatique, 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), oligomères (méth)acryliques choisis dans les groupes suivants:

- 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 polyoxybutylène ou de copolyéthers statistiques ou séquencés oxyéthylène/oxypropylène/oxybutylène). Le polyoxyéthylène ou polyoxypropylène est également appelé polyéthylène glycol ou polypropylène glycol ;
- polyesters acrylates ou méthacrylates dérivés de l'esterification par l'acide acrylique ou méthacrylique d'un polyester polyol ou monoool. Les dits 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.
- polyuréthanes acrylates ou méthacrylates qui peuvent résulter de la réaction d'estérification d'un polyuréthane

polyol ou monool (de type polyester par exemple) par l'acide acrylique ou méthacrylique ou de la réaction entre un prépolymère (oligomère) polyuréthane

polyisocyanate et un hydroxyalkyl acrylate ou méthacrylate.

5 -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
10 copolymères de méthacrylate de glycidyle (MAGLY) avec un autre comonomère acrylique ou méthacrylique, par réaction avec l'acide acrylique ou méthacrylique. Ces séquences présentent une masse moléculaire en poids comprise entre 200 et 10000 g/mol et de préférence entre 300 et 2000 g/mol,
15 mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (étalons polystyrène).

S'agissant des séquences souples polymériques dormantes susceptibles de générer au moins un radical, elles présentent
20 une Tg (température de transition vitreuse) mesurée par DSC (analyse thermique différentielle) inférieure à 0°C et de préférence inférieure à -20°C.

Elles sont constituée de monomères tels que listé dans les monomères susceptibles de polymériser radicalairement et
25 présentent une masse moléculaire en poids comprise entre 5000 et 1000000 g/mole, de préférence entre 50000 et 400000 g/mol, de façon encore préférée entre 50000 et 300000 g/mole, et plus particulièrement entre 50000 et 200000 g/mole, mesurée par SEC (chromatographie d'exclusion stérique,
30 étalons polystyrène). De préférences les séquences souples comprennent de l'acrylate de butyle.

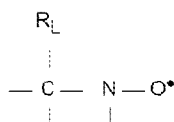
Les séquences souples sont présentes au sein de la composition dans des proportions massiques comprises entre

0,1 et 50 %, de façon préférée entre 0,1 et 30 %, plus
préférentiellement entre 0,1 et 15 %, et de façon encore
préférée entre 0,1 et 7 % et plus particulièrement entre 0.1
et 5 %, idéalement entre 2 et 5 %. A 3,5 % il est mis en
5 évidence un point singulier ou la résistance à l'impact passe
par un maximum.

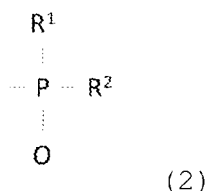
Ces séquences souples polymériques dormantes sont préparées
par polymérisation radicalaire contrôlée telle que NMP
10 ("Nitroxide Mediated Polymerization"), RAFT ("Reversible
Addition and Fragmentation Transfer"), ATRP ("Atom Transfer
Radical Polymerization"), INIFERTER ("Initiator-Transfer-
Termination"), RITP ("Reverse Iodine Transfer
Polymerization"), ITP ("Iodine Transfer Polymerization). La
15 notion de séquence « dormante » ou dormant chain en anglais
est par exemple explicitée dans l'ouvrage « the chemistry of
radical polymerization » de Graeme Moad et David H. Solomon,
Elsevier 2006 page 456. Elles sont en particulier capables
de générer au moins un radical qui peut ensuite amorcer une
20 polymérisation sur la dite séquence.

Selon une forme préférée de l'invention, les séquences
souples polymériques dormantes sont préparées par
polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, et
25 plus particulièrement les nitroxydes issus des alcoxyamines
dérivées du radical libre stable (1). Les séquences souples
polymériques dormantes dans ce cas sont donc des
alcoxyamines :

(1)



Dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15,0342 g/mole. Le radical R_L peut être un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tel qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)₂, dès lors qu'il présente une masse molaire supérieure à 15,0342. Le radical R_L , monovalent, est dit en position β par rapport à l'atome d'azote du radical nitroxyde. Les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aryle-alkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Il n'est pas exclu que l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) soient reliés entre eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle. De préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents. De préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30 g/mole. Le radical R_L peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450 g/mole. A titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :



Dans laquelle R^1 et R^2 , pouvant être identiques ou
 5 différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoyle, aryloyle, aryle, aralkyloyle, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de 1 à 20 atomes de carbone. R^1 et/ou R^2 peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de fluor ou d'iode. Le radical R_L peut également comprendre au
 10 moins un cycle aromatique comme pour le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

15

Plus particulièrement les alcoxyamines dérivées des radicaux stables suivants sont préférées :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl
 20 nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 25 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl
 30 nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy nitroxyde,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy nitroxyde.

Les alkoxyamines utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée doivent permettre un bon contrôle de l'enchaînement des monomères. Ainsi elles ne permettent pas toutes un bon contrôle de certains monomères. Par exemples
5 les alkoxyamines dérivées du TEMPO ne permettent de contrôler qu'un nombre limité de monomères, il en va de même pour les alkoxyamines dérivées du 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO). En revanche d'autres alkoxyamines dérivées des nitroxydes répondant à la formule
10 (1), particulièrement celles dérivées des nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus particulièrement celles dérivées du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde permettent d'élargir à un grand nombre de monomère la polymérisation radicalaire contrôlée
15 de ces monomères.

Les séquences souples polymériques dormantes sont donc des polyalcoxyamines et peuvent être représentées par la formule $Z(-T)_n$ dans laquelle Z désigne le segment souple, T un
20 nitroxyde et n est un entier supérieur ou égal à 1, et de préférence compris entre 2 et 4 bornes comprises. Selon une forme encore préférée, n est égal à 3.

De telles séquences souples dormantes polyalcoxyamines
25 peuvent être préparées en faisant réagir les monomères de la séquence souple avec des précurseurs eux-mêmes polyalcoxyamines et décrit dans EP1526138.

La réaction de polymérisation de la composition est amorcée
30 à l'aide d'un radical libre issu de la décomposition d'un amorceur ou d'un photo-amorceur.

Selon une première préférence, il d'agit d'un radical issu de la décomposition d'un amorceur radicalaire soit par la température, soit par une réaction redox, ou autre système redox pouvant générer des radicaux comme par exemple le
5 couple méthylène bis (diéthyle malonate)- cérium IV, ou encore le couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$.

S'agissant de l'amorceur radicalaire, il peut être choisi parmi les peroxydes de diacyles, les peroxyesters, les
10 peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals, les composés azoïques. Des amorceurs radicalaires pouvant convenir sont par exemple le carbonate d'isopropyle, le peroxyde de benzoyle, de lauroyle, de caproyle, de dicumyle, le perbenzoate de tertiobutyle, le 2-éthyl perhexanoate de
15 tertiobutyle, l'hydroperoxyde de cumyle, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, le peroxyisobutyrate de tertiobutyle, le peracétate de tertiobutyle, le perpivalate de tertiobutyle, le perpivalate d'amyle, le peroctoate de tertiobutyle. On ne sortirait pas
20 du cadre de l'invention en utilisant un mélange d'amorceurs radicalaires choisis dans la liste ci-dessus. L'amorceur radicalaire préféré est un peroxyde, et plus particulièrement le peroxyde de benzoyle.

25 Selon une variante, le radical est généré par la réaction entre un peroxyde et une amine.

S'agissant de l'amine, tout type d'amine susceptible de réagir avec un peroxyde peut être utilisé.
30 De façon préférée, il s'agit d'amines substituées, et plus particulièrement d'amines tri-substituées, parmi lesquelles on peut citer la N, N-diméthyle aniline (DMA) et ses dérivés para substitués telles que la diméthyle-p-toluidine (DMPT),

la p-hydroxyméthyle-N, N-diméthyle aniline (HMDA), la p-nitro-N,N,N,N-diméthyle aniline (NDMA) et la p-diméthyle-amino benzaldéhyde (DMAB). Plus particulièrement, il s'agit de la diméthyle-p-toluidine.

- 5 Selon une deuxième préférence, qui est la préférence de l'invention, le radical est issu de la décomposition d'un photo-amorceur.

Les photo-amorceurs sont des composés susceptibles de générer des radicaux libres lorsque ces composés sont exposés
10 à une radiation électromagnétique. De préférence les radiations électromagnétiques présentent des longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet ou le visible mais on ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant des longueurs d'onde dans des domaines de longueur d'ondes plus
15 courtes (Rayons X, ou gamma) ou plus longues (infra-rouge voir au-delà).

Il peut aussi s'agir d'un photo-amorceur susceptible de générer des radicaux libres par absorption à au moins deux
20 photons.

Ce dernier exemple est particulièrement utile lorsqu'il s'agit de polymériser sélectivement une zone dans la masse du mélange réactionnel, en particulier dans les domaines de
25 l'impression 3D mettant en jeu une polymérisation en présence de photo-amorceur, c'est-à-dire la création d'objets tridimensionnels et de prototypes par polymérisation de couches successives à l'aide d'un faisceau laser.

- 30 Les photo-amorceurs peuvent être de tout type. De préférence, ils sont choisis parmi ceux qui génèrent les radicaux libres par une réaction de coupure homolytique en position α par rapport au groupement carbonyle, comme les dérivés des éthers

de benzoines, les hydroxyalkylphénones, les dialkoxyacétophénones, ainsi que les dérivés des oxydes d'acylphosphine, et en position β tels que les cétones sulphides et les dérivés de sulfonylcétones, ceux qui forment
5 des radicaux libres par arrachement d'hydrogène d'un donneur hydrogène, tels que les benzophénones ou les thioxanthonnes. Le processus fait intervenir un complexe à transfert de charge avec une amine, puis un transfert d'électron et de proton pour conduire à la formation d'un radical alkyle
10 amorceur et d'un radical cétyle inactif. On peut citer les di-acétals benzyliques, les hydroxy-alkyle phénone, les alpha amino cétones, les oxydes d'acyle phosphine les benzophénones, les thioxanthonnes. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant une combinaison de
15 plusieurs photo-amorceurs, ou encore d'une combinaison de photo-amorceurs et d'amorceur (s) radicalaire dont les radicaux sont générés thermiquement ou par une réaction d'oxydo-réduction, par exemple le couple méthylène bis (diethyl malonate)- cérium IV ou encore le couple H_2O_2/Fe^{2+} .

20

Parmis les amorceurs mis en combinaison avec les photo-amorceurs, on peut citer les peroxydes de diacyles, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals, les composés azoïques. Des amorceurs radicalaires pouvant
25 convenir sont par exemple le carbonate d'isopropyle, le peroxyde de benzoyle, de lauroyle, de caproyle, de dicumyle, le perbenzoate de tertiobutyle, le 2-éthyl perhexanoate de tertiobutyle, l'hydroperoxyde de cumyle, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, le
30 peroxyisobutyrate de tertiobutyle, le peracétate de tertiobutyle, le perpivalate de tertiobutyle, le perpivalate d'amyle, le peroctoate de tertiobutyle.

Les compositions de l'invention peuvent également comprendre divers additifs, tels que des plastifiant, des stabilisants thermiques ou UV, des mercaptans, des sulfites, bisulfites, thiosulfites, hydroxylamines, amines, hydrazine (N_2H_4),
5 phenylhydrazine ($PhNHNH_2$), hydrazones, hydroquinone, flavonoids, du beta carotene, de la vitamin A, de l' α -tocopherols, de la vitamin E, du gallate de propyle ou d'octyle, de la BHT, de l'acide propionique, de l'acide ascorbique, des sorbates, des sucres réducteurs, des sucres
10 comprenant des aldéhydes, du glucose, du lactose, du fructose, du dextrose, du tartrate de potassium, des nitrites, de la dextrine, des aldéhydes, de la glycine, des antioxydants, des colorants, des charges ou des fibres courtes ou longues organiques ou minérales en fonction de
15 l'utilisation finale de l'objet obtenu par l'utilisation de la composition de l'invention.

Les compositions de l'invention sont ainsi utilisables de façon préférentielle dans les procédés d'impression 3D du type stéréo-lithographie (SLA, « digital light
20 processing (DLP, technologie « polyjet » et 2PP (utilisant la polymérisation à 2 photons).

Les compositions de l'invention sont également utilisables dans le domaine des adhésifs, liants de coextrusion, les
25 vernis et revêtements, les résines d'imprégnation de tissus ou matériaux tissés, de fibres courtes ou longues qu'elles soient minérales ou non, l'impression sur support souple (papier, polymère, métal).

30 Les compositions sont utilisables dans une plage de température comprise entre -50 et $+150$ °C, de préférence entre -20 et $+80$ °C, et de façon encore préférée entre 5 et 50 °C.

Elles présentent une viscosité à température ambiante (typiquement 20°C) inférieure à 10 Pa.S de préférence inférieure à 5 Pa.S, de façon encore préférée inférieure à 2 Pa.S, et plus préférentiellement inférieure à 1 Pa.S
5 ainsi qu'un comportement rhéologique newtonien.

L'invention concerne également les compositions polymérisées sous forme d'objets ainsi que les objets ainsi obtenu.

10 Exemple 1: Synthèse d'une séquence souple Polyacrylate de Butyle dormante polyalcoxyamine trifonctionnelle (PABu).

On introduit dans un réacteur en verre de 1 litre muni d'un agitateur à hélice, d'une double enveloppe de chauffage par
15 circulation d'huile

26 g pentaerythrytol triacrylate (soit 0.0874 moles)

- 100g de blocbuilder® (soit 0.2622moles) (provenance Arkema)
- Ethanol 211 g

20

Après introduction des réactifs, le mélange réactionnel est chauffé (consigne de température sur l'huile circulant dans la double enveloppe: 90°C). La température du mélange réactionnel atteint 80°C en 30 min environ.

25 La température du réacteur est maintenue en palier à 80°C pendant 240 min.

A l'issue de cette étape, le mélange réactionnel résultant est introduit par aspiration dans un réacteur inox double enveloppe, le solvant éthanol est ensuite éliminé par
30 évaporation à 55°C sous pression réduite pendant 2 h.

On récupère ainsi 126g d'une trialcoxylamine, le rendement est quantitatif.

On introduit dans un réacteur métallique de 2 litres muni d'un agitateur à hélice, d'une double enveloppe de chauffage par circulation d'huile et d'une prise vide / azote 738.6 g d'acrylate de butyle et 9.626 g de trialkoxyamine.

- 5 Après introduction des réactifs, le mélange réactionnel est dégazé à trois reprises sous vide / azote. Le réacteur est alors fermé puis l'agitation (100 tr/min) et le chauffage (consigne de température sur l'huile circulant dans la double enveloppe: 125°C) sont mis en route. La température du
- 10 mélange réactionnel atteint 113 °C en 30 min environ. La pression s'établit autour 1,5 bar. La température du réacteur est maintenue en palier à 115°C pendant 510 min. L'acrylate de butyle en excès est ensuite éliminé par évaporation à 80°C sous pression réduite pendant 2 h.
- 15 L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (étalons polystyrène) de la séquence souple Polyacrylate de Butyle dormante polyalkoxyamine trifonctionnelle (PAbu) donne les résultats suivants : M_n : 91000 g/mol ; M_w : 250000 g/mol ; polymolécularité : 2,7

20

Exemple 2 : Formulation et évaluation:

Monomères susceptibles de polymériser :

- acrylate d'isobornyle (SR506D, provenance Sartomer)
- 25 - poly ester aliphatique urethane diacrylate (CN991 - provenance Sartomer).
- Tricyclodecanedimethanol diacrylate (SR833S, provenance Sartomer)
- 2(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate (SR256 - provenance
- 30 Sartomer).
- Polyethylene Glycol (200) Diacrylate (SR259 - provenance Sartomer).

- Cyclic Trimethylopropane Formal Acrylate (SR531 - provenance Sartomer).
- Lauryl Methacrylate (SR313A - provenance Sartomer).
- hydroxypropylmethacrylate (HPMA, provenance Dow)
- 5 - Methacrylate de méthyle (MAM - provenance Arkema)
- 3,3,5 Trimethyl Cyclohexanol Acrylate (SR420 - provenance Sartomer).
- polyester acrylate (CN2505 - provenance Sartomer).
- urethane acrylate (CN9900 - provenance Sartomer).
- 10 - α -hydroxyacrylate résultant de l'ouverture de fonctions époxydes par l'acide acrylique (CN 104- provenance Sartomer)
- Polyester Acrylate hyperbranché porteur de 16 fonctions acrylate (CN2305 - provenance Sartomer).
- 15 -Photo-amorceur:
- Ethyl (2,4,6-trimethylbenzoyl) phenyl phosphinate (TPO, photo-amorceur, provenance Lambson)
- 20 Copolymères à blocs de référence (essais comparatifs) :
- Ces copolymères à blocs sont préparés selon le protocole décrit dans EP1526138 mais sont aussi disponibles commercialement (Nanostrength® M52N et D51N, provenance Arkema).
- 25 Le premier copolymère à blocs (BCP 2, M52N) est un copolymère Polyméthacrylate de méthyle-polyacrylate de butyle-polyméthacrylate de méthyle (PMMA-PABu-PMMA) de masse moléculaire en poids de 140Kg/mole mesuré par SEC (étalons polystyrène).
- 30
- Le deuxième copolymère à blocs (BCP 1, D51N) est un copolymère Polyméthacrylate de méthyle-polyacrylate de butyle (PMMA-PABu) de masse moléculaire en poids de 62 Kg/mole mesuré par SEC (étalons polystyrène).

Les monomères susceptibles de polymériser sont mélangés dans de la pénombre soit au PABu soit au copolymère à blocs conjointement jusqu'à dissolution puis le photoamorceur est rajouté. Le mélange résultant est ensuite coulé dans un moule constitué de 2 glaces de verre séparées par un joint en PVC qui est ensuite soumis à une irradiation dans un four UV (lampe UV au mercure Delolux 03S) pendant 60 secondes. Des éprouvettes type 1 selon la norme NF EN ISO 179-1 (février 2001) sont confectionnées par découpe après

5

démoulage de la composition polymérisée :

Longueur barreau : 80mm

Largeur : 10mm

Epaisseur : 4mm

Distance entre appui lors de la mesure : 62mm

15

Le tableau 1 rassemble les différents types de compositions utilisées dans le cadre de l'invention et hors invention (essais comparatifs), les valeurs des constituants sont

20

données en % massique, ainsi que les valeurs mesurées de leur viscosité, comportement rhéologique et résistance à l'impact après polymérisation:

Tableau 1	SR506D	CN991	SR833S	TPO	PABu	BCP2	BCP1	Viscosité @ 23°C (Pa.s)	comportement rhéologique	Impact (kJ/m ²)
témoin	40	32,0	27,0	1				0,2	Newtonien	10,1
essai 1 (invention)	38,6	30,9	26,1	0,965	3,5			0,4	Newtonien	30,5
essai 2 (invention)	37,2	29,8	25,1	0,93	7			0,85	Newtonien	15,7
essai 3 (invention)	34	27,2	23,0	0,85	15			2,4	Newtonien	10,6
essai 4 (comparatif)	37,2	29,8	25,1	0,93		3,5		0,7	Newtonien	23,3
essai 5 (comparatif)	34	27,2	23,0	0,85		7		1,86	Newtonien	22
essai 6 (comparatif)	38,6	30,9	26,1	0,965		15		15,4	Pseudo plastique	20,4
essai 7 (comparatif)	37,2	29,8	25,1	0,93			7	1,08	Newtonien	15,6
essai 8 (comparatif)	34	27,2	23,0	0,85			15	6,8	Pseudo plastique	18,8

25

La résistance à l'impact est mesuré selon la norme NF EN ISO 179-1 (février 2001) ; choc charpy non entaillé.

La viscosité des formulations est déterminée sur un rhéomètre à contraintes imposées type MCR301 de chez ANTON PAAR.

La mesure s'effectue par balayage de contrainte en écoulement à 20°C. La géométrie utilisée est de type couette pour lequel

5 La régulation de température est assurée par l'effet Peltier.

La géométrie couette utilisée est donnée en figure 1.

La formulation sans photo-amorceur est introduite dans l'entrefer de la géométrie couette à l'aide d'une pipette jetable. La gamme de gradient de cisaillement varie en mode

10 logarithmique de 0.1 à 1000 s⁻¹ avec mesure de 10 points par décade.

La courbe d'écoulement du produit viscosité en fonction du gradient de cisaillement peut alors être obtenue (figure 2).

15 De ces mesures, on constate que les formulations de l'invention ont toutes un comportement newtonien. Par ailleurs, les valeurs de viscosités obtenues avec les formulations de l'invention sont bien plus faibles qu'avec les formulations comparatives même avec une masse

20 moléculaire de la séquence souple supérieure à celles des copolymères à blocs utilisés dans les comparatifs (Figure 3).

Enfin la résistance à l'impact est de façon surprenante bien

25 meilleure pour les compositions de l'invention aux faibles teneurs (3,5 % dans l'exemple), figure 4.

En étudiant plus finement l'influence du taux de PABu dans des formulations similaires à celles du tableau 1 on peut

30 mettre en évidence l'existence d'un point singulier :

Tableau 1 bis et figure 5 :

Pabu %	Impact (KJ/m ²)
2	15
3,5	30,5
5	20
7	15,7
15	10,6

Exemple 3 : Formulation et évaluation

5

Les tableaux 2 et 3 rassemblent les différents types de compositions utilisées dans le cadre de l'invention et hors invention (essais comparatifs témoins), les valeurs des constituants sont données parts massiques, ainsi que les

10 valeurs mesurées de leur viscosité, et résistance à l'impact après polymérisation:

Tableau 2	CN9900 (g)	MAM (g)	SR506D (g)	SR833S (g)	SR256 (g)	SR259 (g)	SR531 (g)	SR313 (g)	HPMA (g)	SR420 (g)	TPO	Pabu (g)	viscosité @23°C (mPa.s)	Impact (KJ/m ²)
Essai 9 - Témoin	18	7	75	7							1		13	9
Essai 11	18	7	75	7							1	3	34	17
Essai 12	18	7	75	7							0,5	3	33	19
Essai 13 - Témoin	18	7	65	7	10						1		12	8
Essai 14	18	7	65	7	10						1	3	29	34
Essai 15 - Témoin	18	7	65	7		10					1		11	13
Essai 16	18	7	65	7		10					1	3	31	27
Essai 17 - Témoin	18	7	65	7			10				1		15	9
Essai 18	18	7	65	7			10				1	3	37	15
Essai 19 - Témoin	18	7	65					7	10		1		11	7
Essai 20	18	7	65					7	10		1	3	25	16
Essai 21 - Témoin	18	7								75	1		9	14
Essai 22	18	7								75	1	3	26	40

15

Tableau 3	CN 104 (g)	CN2305 (g)	CN2505 (g)	MAM (g)	SR506D (g)	SR833S (g)	SR256 (g)	TPO	Pabu (g)	viscosité @23°C (mPa.s)	Impact (Kj/m²)
Essai 23 - Témoin	18			7	65	7	10	1		25	8
Essai 24	18			7	65	7	10	1	3	55	13
Essai 25 - Témoin		18		7	65	7	10	1		7	8
Essai 26		18		7	65	7	10	1	3	19	17
Essai 27 - Témoin			18	7	65	7	10	1		10	7
Essai 28			18	7	65	7	10	1	3	26	25

De ces mesures, on constate que les formulations de l'invention ont toutes une faible viscosité mais présentent toutes une augmentation de la résistance à l'impact comparativement aux références et ce en présence d'une grande variété de monomères, polaires (SR 256, SR259 ou SR531 - Essais 13 à 18) ou apolaires (SR 313 - Essais 19 et 20) acrylates ou méthacrylates (SR 313 et HPMA - Essais 19 et 20) de haute fonctionnalité (CN2305, acrylate hyperbranché - Essais 25 et 26) ou basse fonctionnalité (SR 420, acrylates monofonctionnels - Essais 25 à 28), ainsi qu'en présence de fonctions chimiques variées telles que des hydroxyles (HPMA - Essai 19 et 20 ou CN104 - Essais 23 et 24), des fonctions uréthanes (CN9900) ou des esters simples (CN2505 - Essais 27 et 28).

L'effet est également observé en présence d'une quantité variable de photo-amorceur (Essai 9-12).

20

25

REVENDICATIONS

- 1- Composition polymérisable comprenant un mélange d'au moins un monomère susceptible de polymériser radicalairement et possédant au moins une fonction polymérisable, d'au moins une séquence souple polymérique dormante susceptible de générer au moins un radical, et d'au moins un générateur de radicaux libres issu de la décomposition d'un photo-amorceur, où ladite au moins une séquence souple polymérique dormante a une température de transition vitreuse inférieure à 0°C mesurée par DSC et une masse moléculaire en poids comprise entre 5000 et 1000000 g/mole et est présente dans la composition dans une teneur comprise entre 0,1 et 5% massique, 5% exclus.
- 2- Composition selon la revendication 1, dans laquelle ladite au moins une séquence souple polymérique dormante est une polyalcoxyamine représentée par la formule $Z(-T)_n$ dans laquelle Z désigne le segment souple, T un nitroxyde et n est un entier supérieur ou égal à 1.
- 3- Composition selon la revendication 2, dans laquelle le nitroxyde est le N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1- diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde.
- 4- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle ledit au moins un monomère susceptible de polymériser radicalairement est un acrylate ou un méthacrylate multifonctionnels ou non.
- 5- Composition selon la revendication 2, dans laquelle Z est une séquence comprenant de l'acrylate de butyle.
- 6- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle ladite au moins une séquence souple polymérique dormante comprend une séquence polymérique fonctionnelle susceptible de polymériser radicalairement du type polyester aliphatique diacrylate ou polyuréthane diacrylate.
- 7- Composition selon la revendication 1, dans laquelle le générateur de radicaux libres est issu de la décomposition d'un photo-amorceur choisi parmi les dérivés des éthers de benzoines, les hydroxyalkylphénones, les dialkoxyacétophénones, les dérivés des

oxydes d'acylphosphine, les cétones sulphides, les dérivés de sulfonylcétones, les benzophénones, les thioxanthonnes et leurs mélanges.

- 8- Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, présentant une viscosité inférieure à 10 Pa.s à 20°C.
- 5 9- Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans les domaines des adhésifs, liants de coextrusion, les vernis et revêtements, les résines d'imprégnation de tissus ou matériaux tissés de fibres courtes ou longues, minérales ou non, l'impression sur support souple ou l'impression 3D.
- 10 10- Utilisation selon la revendication 9, dans laquelle le support souple est un papier, un polymère ou un métal.

Figure 1 :

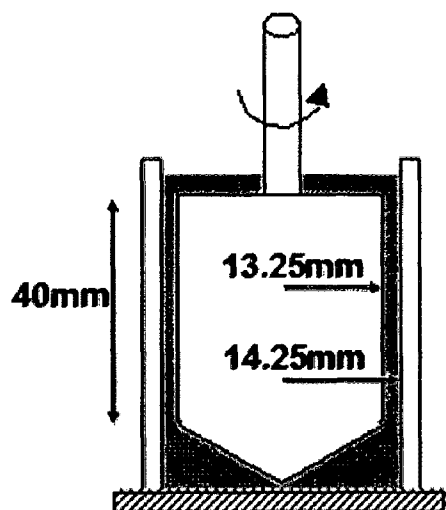


Figure 2 :

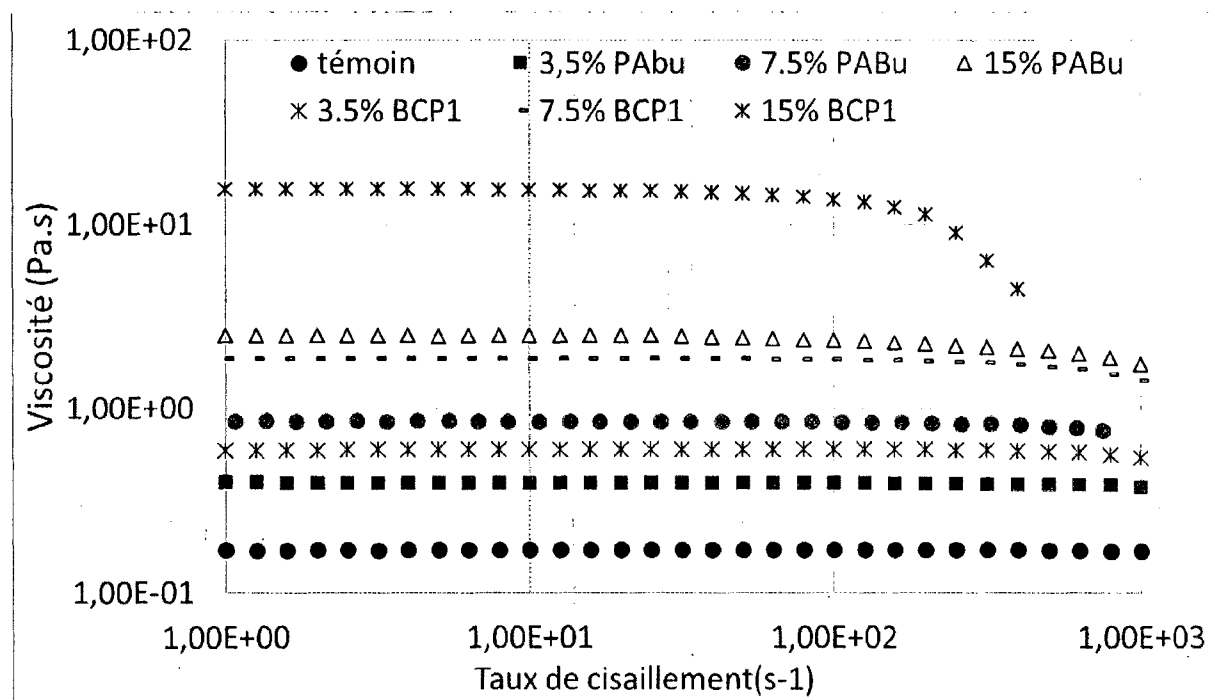


Figure 3 :

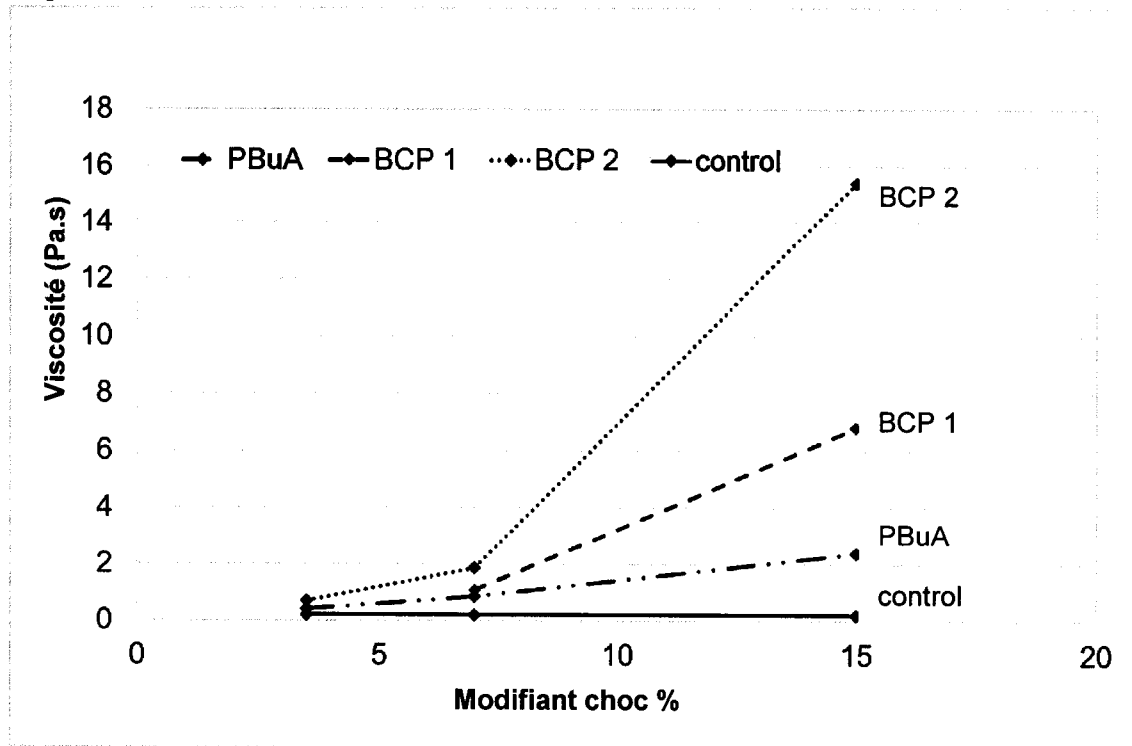


Figure 4 :

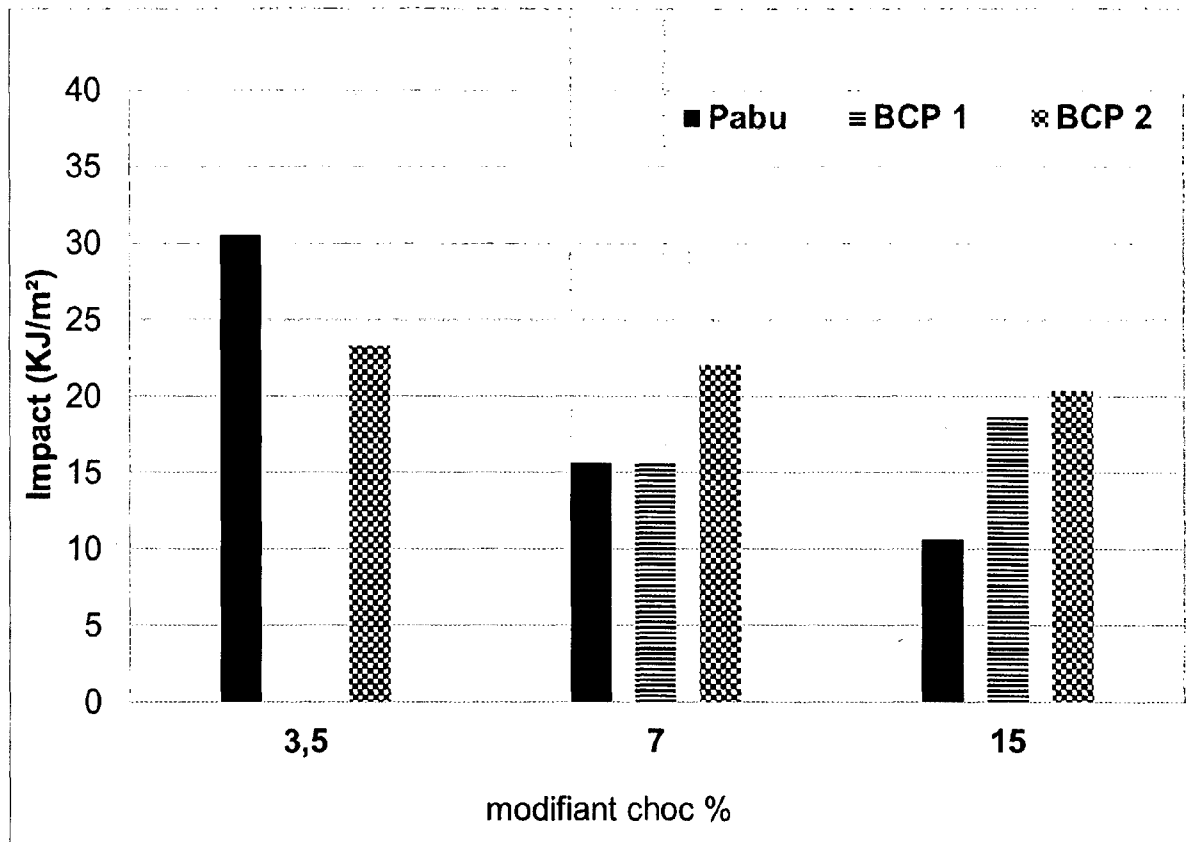


Figure 5 :

