

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 30.06.20.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 31.12.21 Bulletin 21/52.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *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 SA — FR.

⑦② Inventeur(s) : MCGRAIL Brendan, KLANG Jeffrey,
WOLF William, MONNIER Guillaume et DUQUENNE
Christophe.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤④ OLIGOMÈRES CONTENANT UN AMIDE FONCTIONNALISÉS PAR (MÉTH)ACRYLATE.

⑤⑦ La présente invention concerne des substances oligo-
mères qui contiennent un ou plusieurs groupes fonctionnels
(méth)acrylate ainsi que deux ou plus de deux groupes
fonctionnels amide qui sont utiles en tant que composants
de compositions qui peuvent être durcies au moyen d'une ir-
radiation actinique pour produire des articles en polymère.



Description

Titre de l'invention : OLIGOMÈRES CONTENANT UN AMIDE FONCTIONNALISÉS PAR (MÉTH)ACRYLATE

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne des substances oligomères qui contiennent un ou plusieurs groupes fonctionnels (méth)acrylate ainsi que deux ou plus de deux groupes fonctionnels amide. Dans un mode de réalisation, la substance oligomère a un squelette à base de copolymère séquencé constitué d'au moins un bloc de polyamide et d'au moins un bloc non-polyamide. Dans d'autres modes de réalisation, la substance oligomère contient au moins deux groupes fonctionnels amide et au moins deux motifs structuraux correspondant à $[C(=O)(CHR^1)_aO]$, dans lequel a est un entier de 2 à 5 et R^1 est H ou alkyle. L'invention concerne en outre des procédés de fabrication de tels oligomères, des compositions durcissables contenant de tels oligomères, des procédés de durcissement de telles compositions durcissables, des compositions durcies et des articles contenant les compositions durcissables sous forme durcie ainsi que des procédés de fabrication de telles compositions durcies et de tels articles.

[0002] Contexte de l'invention

[0003] Des compositions durcissables pouvant être durcies par exposition à un rayonnement actinique pour obtenir des produits utiles tels que des adhésifs, des revêtements, des encres, des articles imprimés en 3D et similaire ont été d'intérêt depuis un certain temps. Bien que de telles compositions photodurcissables soient généralement à base de composés fonctionnalisés par (méth)acrylate de poids moléculaire relativement faible, qui sont généralement appelés « monomères », l'utilisation de substances oligomères de poids moléculaire plus élevé contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels (méth)acrylate photoréactifs par molécule en combinaison avec de tels monomères est également connue. L'incorporation de tels oligomères fonctionnalisés dans des compositions durcissables peut conduire à des améliorations favorables de certaines propriétés des matériaux durcis préparés à partir de celles-ci. De nombreux types d'oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate différents ont été développés, les oligomères d'uréthane fonctionnalisés par (méth)acrylate (c'est-à-dire, des oligomères ayant un squelette de type polyuréthane) présentant un intérêt particulier.

[0004] Certains oligomères à base de polyamide qui sont fonctionnalisés avec des groupes (méth)acrylate sont également connus. Par exemple, WO 03/028992 A1 décrit des compositions durcissables par rayonnement constituées du produit de réaction d'un (poly)aminoamide à terminaison amino et d'un mono- ou poly(méth)acrylate. Des résines d'aminoamide modifié par acrylate qui sont le produit d'addition de Michael

d'un polymère thermoplastique d'aminoamide dérivé d'un acide gras insaturé polymérisé avec un ester de polyol ayant au moins trois groupes ester de (méth)acrylate sont décrites dans WO 2006/067639 A2. Des polymères d'acrylate d'aminoamide durcissables par rayonnement sont également décrits dans EP 0381354 A2.

US 9 187 656 B2 décrit des oligomères d'acrylate de polyamide modifié. Des polyamides aromatiques photosensibles contenant des groupes photosensibles tels que des groupes (méth)acryloyle sont décrits dans JP 2676662.

- [0005] Une composition de revêtement de résine durcissable par rayonnement contenant, dans un rapport spécifique, une résine de polyamide soluble (ne contenant pas de groupes fonctionnels (méth)acrylate) et un monomère polymérisable par rayonnement ou similaire dissous dans un solvant est décrite dans US 4384011. EP 0919873 décrit des compositions de résine photodurcissables constituées de (A) une résine époxy contenant un groupe vinyle modifié par acide, (B) un élastomère (tel qu'un élastomère à base de polyamide qui ne contient pas de groupes fonctionnels (méth)acrylate), (C) un amorceur de photopolymérisation, (D) un diluant et (E) un agent de durcissement.
- [0006] WO 2018/033296 A1 décrit des compositions à séparation de phase induite par polymérisation pour des réseaux à base d'acrylate qui peuvent comprendre, en tant que composants, un monomère à base d'acrylique, un copolymère de bloc A et de bloc B, et un agent de réticulation multifonctionnel. Il n'existe pas de description du fait que le copolymère peut contenir un bloc de polyamide ou des groupes fonctionnels (méth)acrylate.
- [0007] Malgré les travaux effectués à ce jour dans ce domaine, il persiste un besoin d'oligomères photodurcissables qui peuvent conférer des propriétés différentes et/ou améliorées aux produits durcis préparés à partir de compositions contenant de tels oligomères, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs autres composants tels que des monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate.

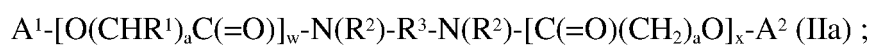
Résumé de l'invention

- [0008] La présente invention concerne un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate. L'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate soit :

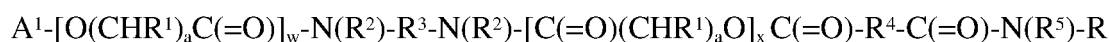
i.) comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et est substitué par au moins un groupe fonctionnel (méth)acrylate ; ou

ii.) a une structure (IIa) ou une structure (IIb) ou une structure (IIb')

la structure (IIa) est :



la structure (IIb) est :



${}^6\text{-N(R}^5\text{)C(=O)-R}^4\text{-C(=O)-[O(CHR}^1\text{)}_a\text{C(=O)]}_y\text{-N(R}^2\text{)-R}^3\text{-N(R}^2\text{)-[C(=O)(CHR}^1\text{)}_a\text{O]}_z\text{-A}^2$
(IIb) ;

la structure (IIb') est :

$\text{A}^1\text{-[N(H)(CHR}^1\text{)}_a\text{C(=O)]}_w\text{-N(H)-R}^3\text{-N(H)-[C(=O)(CHR}^1\text{)}_a\text{NH]}_x\text{C(=O)-R}^4\text{-C(=O)-N(R}^5\text{)-R}^6\text{-N(H)C(=O)-R}^4\text{-C(=O)-[O(CHR}^1\text{)}_a\text{C(=O)]}_y\text{-N(H)-R}^3\text{-N(H)-[C(=O)(CHR}^1\text{)}_a\text{NH]}_z\text{-A}^2$
(IIb') ;

dans les structures (IIa), (IIb) et (IIb') :

A¹ et A² sont identiques ou différents et sont des fragments contenant (méth)acryloyle :

a est un entier de 2 à 5 ;

w, x, y et z sont identiques ou différents et sont chacun un entier de 1 ou plus ;

R¹, R² et R⁵ sont identiques ou différents et sont chacun H ou un groupe alkyle et ;

R³, R⁴ et R⁶ sont identiques ou différents et sont chacun un fragment organique divalent.

[0009] L'invention concerne en outre un procédé de fabrication de l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate qui comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide, comme décrit ci-dessus. Le procédé peut être l'une de trois possibilités, (A), (B) ou (C) :

(A) : Réaction conjointement de :

a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et

b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate ; ou

(B) : Réaction conjointement de :

a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et

b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle ; ou

(C) : le coiffage terminal d'un lactame polymérisé de façon anionique coiffé avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.

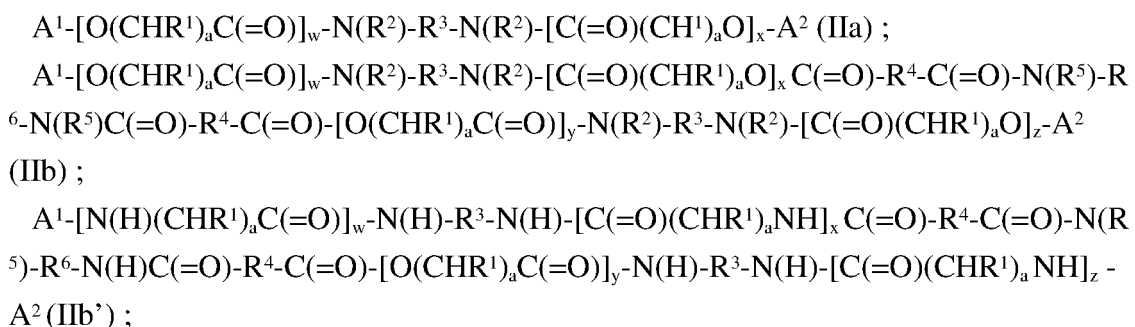
[0010] Description détaillée de modes de réalisation particuliers de l'invention

[0011] Le terme « poids moléculaire » tel qu'il est utilisé dans l'ensemble de cette spécification désigne, sauf indication contraire, un poids moléculaire discret pour un monomère et, pour un oligomère ou un polymère, un poids moléculaire moyen en nombre, sauf indication contraire expresse, déterminé par chromatographie par perméation de gel, en utilisant des standards de polystyrène et le THF en tant que phase mobile, pour comparaison et est mesuré en cinq minutes après l'achèvement de

la synthèse de l'oligomère.

[0012] Un aspect de la présente invention concerne un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et substitué par au moins un groupe fonctionnel (méth)acrylate (parfois appelé présentement « oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A »). Dans le présent contexte, le terme « (méth)acrylate » comprend à la fois acrylate et méthacrylate. Un groupe acrylate fonctionnel a la structure $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$, tandis qu'un groupe méthacrylate a la structure $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Le terme « bloc de polyamide » désigne un segment contenant une pluralité de motifs de répétition qui sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire de liaisons amide. Le terme « bloc non-polyamide » désigne un segment contenant une pluralité de motifs de répétition qui sont liés les uns aux autres par des liaisons autres que des liaisons amide (telles que des liaisons éther, ester ou carbone-carbone, comme décrit de façon plus détaillée ci-après).

[0013] Un autre aspect de la présente invention concerne un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate ayant la structure (IIa) ou la structure (IIb) ou la structure (IIb') :



dans lesquelles A^1 et A^2 sont identiques ou différents et sont des fragments contenant (méth)acryloyle, a est un entier de 2 à 5, w , x , y et z sont identiques ou différents et sont chacun un entier de 1 ou plus, R^1 , R^2 et R^5 sont identiques ou différents et sont chacun H ou un groupe alkyle, et R^3 , R^4 et R^6 sont identiques ou différents et sont chacun un fragment organique divalent. Un oligomère ayant des structures telles que les structures (IIa ou IIb ou IIb') est parfois appelé présentement « oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B ».

[0014] Un ou plusieurs des oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate mentionnés ci-dessus peuvent être formulés conjointement avec au moins un composant supplémentaire, tel qu'un ou plusieurs composés fonctionnalisés par (méth)acrylate autres que les un ou plusieurs oligomères et/ou un photoamorceur, pour obtenir une composition durcissable. Une telle composition durcissable peut être durcie au moyen d'un rayonnement actinique (par exemple, une lumière ultraviolette) et sont utiles en tant qu'adhésifs, produits d'étanchéité, revêtements, résines pour im-

pression tridimensionnelle et fabrication additive, encres et résines de moulage. Des articles constitués de matériaux polymères durcis obtenus par polymérisation des compositions durcissables représentent un autre aspect de l'invention. Par exemple, un article tridimensionnel peut être fabriqué par un procédé de fabrication additive en utilisant des compositions durcissables selon l'invention.

- [0015] Les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A selon la présente invention peuvent être fabriqués par différentes voies de synthèse, comprenant, par exemple :
- [0016] (A) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate (en particulier des composés constitués d'au moins un groupe acrylate et d'au moins un groupe méthacrylate) ;
- [0017] (B) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle ; ou
- [0018] (C) le coiffage terminal d'un lactame polymérisé de façon anionique coiffé avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.
- [0019] En introduisant un ou plusieurs groupes fonctionnels (méth)acrylate sur un copolymère séquencé contenant au moins un bloc de polyamide, l'oligomère résultant devient lié de façon covalente dans la matrice polymère formée lorsque des compositions à base de monomères et d'oligomères de (méth)acrylate conventionnels sont durcies (contrairement à des copolymères contenant un bloc de polyamide non fonctionnalisé). Cependant, le caractère de copolymère séquencé de l'oligomère peut apporter des améliorations significatives aux propriétés physiques et mécaniques du système durci.
- [0020] Oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A
- [0021] Un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon un aspect de l'invention est constitué d'au moins un bloc de polyamide et d'au moins un bloc non-polyamide et est substitué par au moins un groupe fonctionnel (méth)acrylate (c'est-à-dire que l'oligomère contient au moins un groupe fonctionnel acrylate ou méthacrylate). Par exemple, chaque groupe (méth)acrylate peut être substitué à une position terminale d'un segment de copolymère séquencé constitué d'au moins un bloc de polyamide et d'au moins un bloc non-polyamide. Cependant, il est également

possible que les un ou plusieurs groupes fonctionnels (méth)acrylate soient substitués le long du squelette ou aux extrémités de chaîne du copolymère séquencé. L'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate peut être substitué par deux groupes (méth)acrylate ou plus. De tels groupes (méth)acrylate peuvent être substitués à chaque position terminale du copolymère séquencé, qui peut avoir une structure linéaire, ramifiée ou radiale. Dans d'autres modes de réalisation, un ou plusieurs des blocs non-polyamide peuvent être substitués par une pluralité de groupes fonctionnels (méth)acrylate. Des blocs de polyamide et blocs non-polyamide successifs peuvent être conjointement liés, directement ou par l'intermédiaire de fragments de liaison non polymères qui forment des liaisons covalentes avec un bloc de polyamide et un bloc non-polyamide. Les fragments de liaison peuvent être divalents dans certains modes de réalisation de l'invention (c'est-à-dire, -R-, où R est un fragment de liaison, qui est typiquement un fragment organique). Cependant, dans d'autres modes de réalisation, les fragments de liaison peuvent être trivalents, tétravalents, etc., et fournir des sites de ramification dans l'oligomère.

- [0022] L'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A peut, par exemple, avoir une structure $-(A-B)_m-$ ou $-(A-B)_n-A-$ dans laquelle chacun de m et n est un entier d'au moins 1 (par exemple, 1 à 6), A est un bloc de polyamide, et B est un bloc non-polyamide. Selon certains modes de réalisation de l'invention, le segment de copolymère séquencé peut avoir une structure $-A-B-A-$ dans laquelle A est un bloc de polyamide et B est un bloc non-polyamide.
- [0023] Les blocs de polyamide et non-polyamide dans l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A peuvent être choisis de façon à avoir des propriétés disparates, par exemple, des températures de transition vitreuses différentes. Par exemple, l'au moins un bloc de polyamide peut avoir une température de transition vitreuse de 30 °C ou plus et l'au moins un bloc non-polyamide peut avoir une température de transition vitreuse de 0 °C ou moins.
- [0024] Le poids moléculaire moyen en nombre de l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A peut être modulé comme cela peut être souhaité afin d'obtenir certaines propriétés et caractéristiques, à la fois dans l'oligomère lui-même et dans les produits durcis obtenus par durcissement de compositions contenant de tels oligomères. Par exemple, l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A peut avoir un poids moléculaire moyen en nombre de 2 000 daltons à 100 000 daltons. La distribution de poids moléculaire (M_w/M_n , parfois appelée « polydispersité ») de l'oligomère peut être dans la plage de 1 à 3, selon des aspects de l'invention donnés à titre d'exemple.
- [0025] Suivant la composition chimique de l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A (par exemple, les structures des un ou plusieurs blocs de

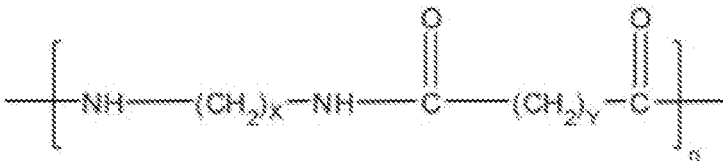
polyamide et blocs non-polyamide) et son poids moléculaire, la forme physique de l'oligomère peut varier significativement. Par exemple, l'oligomère peut être un liquide ou un solide à température ambiante (25 °C). Selon certains modes de réalisation, l'oligomère de type A est un thermoplastique ou un élastomère thermoplastique. L'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A peut être amorphe (non cristallin), mais dans d'autres modes de réalisation, il peut avoir un certain degré de cristallinité.

- [0026] Les un ou plusieurs blocs de polyamide peuvent représenter de 10 à 90 % ou de 20 à 80 % en poids du poids total des blocs présents dans l'oligomère de type A, les un ou plusieurs blocs non-polyamide représentant de 90 à 10 % ou de 80 à 20 % en poids du poids total des blocs présents dans l'oligomère.
- [0027] Bloc(s) de polyamide
- [0028] Les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A de la présente invention sont caractérisés en ce qu'ils contiennent au moins un bloc de polyamide. Dans certains modes de réalisation, l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate peut être constitué de deux blocs de polyamide ou plus. Dans de tels modes de réalisation, les blocs de polyamide peuvent être séparés les uns des autres par des blocs non-polyamide (par exemple, un bloc non-polyamide peut être positionné entre deux blocs de polyamide ou vice versa). Lorsque l'oligomère contient une pluralité de blocs de polyamide, de tels blocs peuvent être identiques ou différents les uns des autres. Par exemple, les blocs de polyamide peuvent avoir le même poids moléculaire moyen en nombre et/ou la même composition chimique.
- [0029] Dans le contexte de la présente invention, un bloc de polyamide peut être défini comme étant un segment contenant une pluralité de motifs de répétition liés par des liaisons amide. Le nombre de motifs de répétition dans chaque bloc de polyamide n'est pas particulièrement limité et peut être dans la plage, par exemple, d'environ 4 à environ 800. Selon certains modes de réalisation, chaque bloc de polyamide peut avoir un poids moléculaire moyen en nombre de 500 daltons à 75 000 daltons. La distribution de poids moléculaire (polydispersité, Mw/Mn) de chaque bloc de polyamide peut varier, par exemple, de 1 à environ 3.
- [0030] Les un ou plusieurs blocs de polyamide peuvent être un ou plusieurs blocs d'homopolyamides ou de copolyamides. Des blocs de polyamide aliphatique sont utilisés dans certains modes de réalisation de l'invention, mais des blocs de polyamide aromatique peuvent également être utilisés. Selon certains modes de réalisation de l'invention, l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate peut comprendre au moins un bloc de polyamide choisi dans le groupe constitué de blocs de polyamide 6,6 ; blocs de polyamide 6,10 ; blocs de polyamide 10,10 ; blocs de polyamide 6,12 ; blocs de polyamide 4,6 ; blocs de polyamide 6 ; blocs de polyamide

11 ; et blocs de polyamide 12.

[0031] Les un ou plusieurs blocs de polyamide peuvent avoir une structure selon la formule III :

[Chem.1]

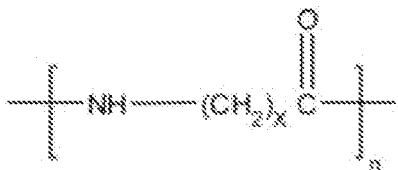


(III)

[0032] dans laquelle X peut être un entier de 2 à 12, Y peut être un entier de 2 à 12, et n peut être un entier de 5 à 750. Par exemple, X et Y peuvent tous deux être 4 (pour produire un bloc de polyamide 4,6) ; X peut être 6 et Y peut être 4 (pour produire un bloc de polyamide 6,6) ; X peut être 6 et Y peut être 8 (pour produire un bloc de polyamide 6,10) ; ou X peut être 6 et Y peut être 10 (pour produire un bloc de polyamide 6,12).

[0033] Les un ou plusieurs blocs de polyamide peuvent avoir une structure selon la formule IV :

[Chem.2]



(IV)

[0034] dans laquelle X peut être un entier de 2 à 12 et n peut être un entier de 5 à 750. Par exemple, X peut être 5 (pour produire un bloc de polyamide 6) ; X peut être 10 (pour produire un bloc de polyamide 11) ; ou X peut être 11 (pour produire un bloc de polyamide 12).

[0035] Dans certains modes de réalisation de l'invention, les un ou plusieurs blocs de polyamide peuvent être choisis de façon à produire un segment ou des segments dits « durs » dans l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A, c'est-à-dire, un bloc polymère ou des blocs polymères ayant une température de transition vitreuse (Tg) qui est supérieure à la température de transition vitreuse des un ou plusieurs blocs non-polyamide. Par exemple, le Tg des un ou plusieurs blocs de polyamide peut être au moins 20 °C, au moins 30 °C, au moins 40 °C ou au moins 50 °C au-dessus du Tg des un ou plusieurs blocs non-polyamide. Dans modes de réalisation donnés à titre d'exemple, les un ou plusieurs blocs de polyamide peuvent avoir un Tg d'au moins 30 °C, au moins 40 °C, au moins 50 °C ou au moins 60 °C.

[0036] Blocs non-polyamide

[0037] Comme indiqué précédemment, les oligomères contenant un amide fonctionnalisés

par (méth)acrylate de type A de la présente invention sont caractérisés par la présence d'au moins un bloc non-polyamide, en plus d'au moins un bloc de polyamide. Chaque bloc non-polyamide peut être un segment contenant une pluralité de motifs de répétition qui sont liés les uns aux autres par des liaisons autres que des liaisons amide telles que des liaisons éther, ester ou carbone-carbone.

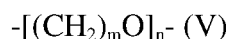
[0038] Dans certains modes de réalisation, l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate peut être constitué de deux blocs non-polyamide ou plus. Dans de tels modes de réalisation, les blocs non-polyamide peuvent être séparés les uns des autres par des blocs de polyamide (par exemple, un bloc de polyamide peut être positionné entre deux blocs non-polyamide ou vice versa). Lorsque l'oligomère contient une pluralité de blocs non-polyamide, de tels blocs peuvent être identiques ou différents les uns des autres. Par exemple, les blocs non-polyamide peuvent avoir le même poids moléculaire moyen en nombre et/ou la même composition chimique.

[0039] Dans le contexte de la présente invention, un bloc non-polyamide peut être défini comme étant un segment contenant une pluralité de motifs de répétition liés par des liaisons autres que des liaisons amide. Le nombre de motifs de répétition dans chaque bloc non-polyamide n'est pas particulièrement limité et peut être dans la plage, par exemple, d'environ 4 à environ 800. Selon certains modes de réalisation, chaque bloc non-polyamide peut avoir un poids moléculaire moyen en nombre de 1000 daltons à 75 000 daltons. La distribution de poids moléculaire (polydispersité, M_w/M_n) de chaque bloc non-polyamide peut varier, par exemple, de 1 à environ 3.

[0040] Dans certains modes de réalisation de l'invention, les un ou plusieurs blocs non-polyamide peuvent être choisis de façon à produire un segment ou des segments dits « mous » dans l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate, c'est-à-dire, un bloc polymère ou des blocs polymères ayant une température de transition vitreuse (T_g) qui est inférieure à la température de transition vitreuse des un ou plusieurs blocs de polyamide. Par exemple, le T_g des un ou plusieurs blocs non-polyamide peut être au moins 20 °C, au moins 30 °C, au moins 40 °C ou au moins 50 °C plus bas que le T_g des un ou plusieurs blocs de polyamide. Dans modes de réalisation donnés à titre d'exemple, les un ou plusieurs blocs non-polyamide peuvent avoir un T_g inférieur à 0 °C, inférieur à -10 °C, inférieur à -20 °C ou inférieur à -30 °C.

[0041] Selon certains aspects de l'invention, l'au moins un bloc non-polyamide peut être choisi dans le groupe constitué de blocs de polyéther, blocs de polyester, blocs de polyéther-ester, blocs de polycarbonate, blocs de polydiène et blocs de polyorgano-siloxane. Par exemple, l'au moins un bloc non-polyamide peut être choisi dans le groupe constitué de blocs de polyéthylène glycol, blocs de polypropylène glycol, blocs de polytétraméthylène glycol, blocs de polydiméthylsiloxane et blocs de bisphénol A éthoxylé.

[0042] Des blocs de polyéther adaptés comprennent, en particulier, des blocs de polyéther aliphatiques, mais des blocs de polyéther aromatiques ou aromatiques/aliphatiques peuvent également être utilisés. Les blocs de polyéther peuvent, par exemple, être dérivés de la polymérisation par ouverture de cycle d'éthers cycliques tels que des tétrahydrofuranes, oxétanes et époxydes substitués et non substitués (tels que l'oxyde d'éthylène et l'oxyde de propylène). Les blocs de polyéther peuvent être linéaires ou ramifiés. Les blocs de polyéther peuvent, dans certains modes de réalisation, avoir une structure selon la formule (V) :

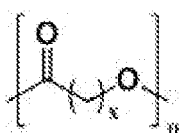


dans laquelle m est un entier de 2 à 4 et n est un entier de 10 à 800, au moins un hydrogène substitué sur un atome de carbone de la séquence $(CH_2)_m$ étant facultativement remplacé par un substituant tel qu'un groupe alkyle (par exemple, méthyle). Par exemple, le motif de répétition $[(CH_2)_mO]$ peut être $[CH_2CH_2O]$; $[CH_2CH_2CH_2O]$; $[CH_2CH(CH_3)O]$; ou $[CH_2CH_2CH_2CH_2O]$.

[0043] Des blocs de polyester adaptés peuvent être fabriqués par des réactions de polycondensation de composants à fonction polyhydroxyle (en particulier des diols) et de composés à fonction acide polycarboxylique (en particulier, des acides et des anhydrides dicarboxyliques). Des diols adaptés comprennent, par exemple, l'éthylène glycol, le 1,4-butanediol et similaire. Des acides dicarboxyliques adaptés comprennent, par exemple, l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide sébacique, l'acide dodécanedioïque, l'acide eicosanedioïque et similaire. Des diacides aromatiques tels que l'acide phtalique peuvent également être utilisés. Les composants à fonction polyhydroxyle et à fonction acide polycarboxylique peuvent tous avoir des structures linéaires, ramifiées, cycloaliphatiques ou aromatiques et peuvent être utilisés individuellement ou sous forme de mélanges. Des blocs de polyester peuvent également être préparés par polymérisation par ouverture de cycle de lactones, telles que la caprolactone et la valérolactone, et de dilactones telles que des glycolides et des lactides, ainsi que par des réactions de polycondensation d'acides hydroxycarboxyliques.

[0044] Les blocs de polyester, dans certains modes de réalisation, peuvent avoir une structure selon la formule VI) :

[Chem.3]



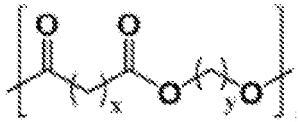
(VI)

[0045] dans laquelle x est un entier de 1 à 12 et n est un entier de 10 à 800. Un ou plusieurs des fragments méthylène (CH_2) peuvent être substitués, par exemple par un ou deux

groupes alkyle tels que des groupes méthyle.

[0046] Les blocs de polyester, dans certains autres modes de réalisation, peuvent avoir une structure selon la formule (VII) :

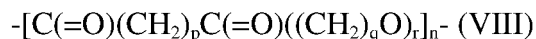
[Chem.4]



(VII)

[0047] dans laquelle x est un entier de 2 à 12, y est un entier de 2 à 12, et n est un entier de 10 à 800. Un ou plusieurs des fragments méthylène (CH₂) peuvent être substitués, par exemple par un ou deux groupes alkyle tels que des groupes méthyle.

[0048] Les blocs de polyéther-ester représentent un autre type de bloc non-polyamide qui peut être présent dans les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A de la présente invention. Les blocs de polyéther-ester sont caractérisés comme étant des blocs contenant des motifs de répétition liés par des liaisons ester qui contiennent en outre une pluralité de fragments éther dans chaque motif de répétition. Typiquement, de tels blocs de polyéther-ester peuvent être formés par polycondensation d'un poly(oxyalkylène glycol), tel qu'un polyéthylène glycol, un polypropylène glycol ou un polytétraméthylène glycol et d'un acide dicarboxylique ou un équivalent synthétique de celui-ci tel que l'acide adipique ou l'acide succinique. Dans un mode de réalisation, le bloc de polyéther-ester est aliphatique. Par exemple, un bloc de polyéther-ester adapté peut avoir une structure correspondant à la formule (VIII) :

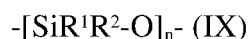


dans laquelle p est un entier de 2 à 12, q est un entier de 2 à 4, r est un entier de 2 à 20, et n est un entier de 4 à 800. Un ou plusieurs des fragments méthylène (CH₂) dans le motif de répétition peuvent être substitués, par exemple par un ou deux groupes alkyle tels que des groupes méthyle.

[0049] Dans d'autres modes de réalisation supplémentaires de l'invention, le bloc non-polyamide peut être un bloc de polydiène. De tels blocs de polydiène peuvent être obtenus par polymérisation de diènes tels que le butadiène et l'isoprène.

[0050] Les un ou plusieurs blocs non-polyamide peuvent également être des blocs de polycarbonate, en particulier des blocs de polycarbonate aliphatiques.

[0051] Des blocs de polyorganosiloxane peuvent également être utilisés en tant que blocs non-polyamide dans les oligomères de type A de la présente invention. De tels blocs peuvent correspondre à la structure de formule (IX) :



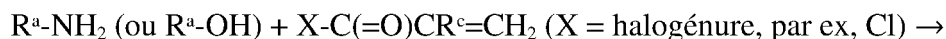
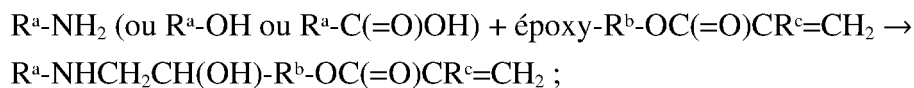
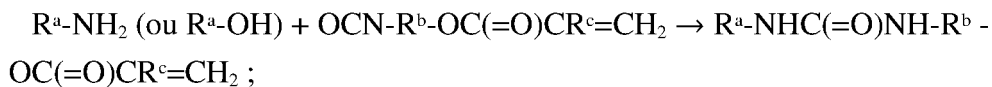
dans laquelle R¹ et R² peuvent être identiques ou différents et peuvent être un fragment organique tel qu'un groupe alkyle ou aryle (par exemple, méthyle, éthyle,

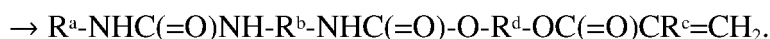
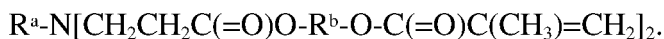
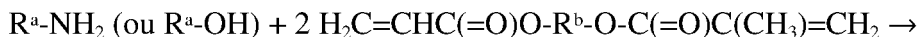
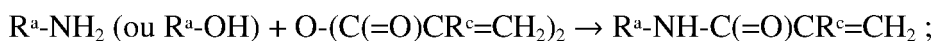
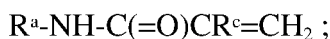
phényle, benzyle) et n est un entier de 4 à 800.

[0052] Procédés de fabrication d'oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A

[0053] Bien que les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A de la présente invention puissent être préparés par un procédé adapté quelconque, une approche synthétique adaptée consiste à convertir un ou plusieurs groupes fonctionnels non-(méth)acrylate présents dans un copolymère séquencé contenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide en groupe fonctionnel (méth)acrylate. Le copolymère séquencé de départ peut être obtenu en utilisant une procédure quelconque connue dans la technique, telle qu'une polymérisation vivante pour former directement le copolymère séquencé de départ ou une polymérisation par condensation dans laquelle au moins un polyamide est lié conjointement avec au moins un polymère non-polyamide par réaction de groupes fonctionnels complémentaires sur chacun des polymères de polyamide et non-polyamide ou par l'utilisation de réactifs de liaison capables de former des fragments de liaison entre le polymère de polyamide et le polymère non-polyamide. Il est également possible de former le copolymère séquencé de départ par préparation d'un premier bloc (un polymère de polyamide ou non-polyamide), puis amorçage de la polymérisation de monomère à partir du premier bloc pour former au moins un autre bloc qui est différent du premier bloc (un bloc non-polyamide où le premier bloc est un bloc de polyamide, un bloc de polyamide où le premier bloc est un bloc non-polyamide).

[0054] La fonctionnalisation par (méth)acrylate du copolymère séquencé obtenu ainsi peut être conduite en utilisant une chimie adaptée quelconque, qui dépendra du type de groupe fonctionnel présent dans le copolymère séquencé qui peut être transformé ou converti en groupe (méth)acrylate. Selon certains aspects de l'invention, un tel groupe fonctionnel peut, par exemple, être un groupe fonctionnel contenant un hydrogène actif, tel qu'un groupe fonctionnel hydroxyle, amine primaire, amine secondaire ou acide carboxylique. Par exemple, les un ou plusieurs groupes fonctionnels sur le copolymère séquencé peuvent être capables de réagir avec un groupe isocyanate, halogénure d'acide, ester, acide carboxylique, anhydride ou acrylate qui est présent sur un réactif de fonctionnalisation contenant en outre un ou plusieurs groupes fonctionnels (méth)acrylate. Des exemples non limitatifs de telles réactions de fonctionnalisation comprennent, mais ne sont pas limitées aux suivantes :





[0055] Dans les formules structurales ci-dessus, R^a est un fragment de copolymère séquencé, R^b est un fragment organique auquel le groupe fonctionnel réactif décrit et le groupe fonctionnel (méth)acrylate sont tous deux liés, R^c est H ou méthyle, et R^d est un fragment organique tel qu'un fragment alkylène (sachant que la fonctionnalisation (méth)acrylate décrite peut être effectuée à une pluralité de sites sur le copolymère séquencé (par exemple, à chaque extrémité terminale du copolymère séquencé, à des sites multiples le long du squelette du copolymère séquencé, ou à la fois à une ou plusieurs extrémités terminales et/ou un ou plusieurs sites le long du squelette de copolymère séquencé, dans l'un ou les deux parmi les un ou plusieurs blocs de polyamide et les un ou plusieurs blocs non-polyamide), et sachant en outre que le réactif de fonctionnalisation peut contenir deux ou plus de deux groupes (méth)acrylate par molécule).

[0056] Des exemples illustratifs de la façon selon laquelle les présents oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type A peuvent être synthétisés comprennent les suivants :

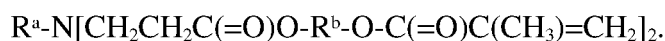
(A) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno (par exemple, l'adduit 1:1 d'un diisocyanate et d'un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle) ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy (par exemple, le (méth)acrylate de glycidyle, l'adduit 1:1 d'un éther diglycidyle et d'acide (méth)acrylique) ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate contenant au moins un groupe acrylate et au moins un groupe méthacrylate ;

(B) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle (tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle) ; et

(C) la réaction d'un lactame polymérisé de façon anionique (ayant des groupes

terminaux amino ou lactame) avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.

- [0057] Dans certains modes de réalisation de l'invention, le copolymère séquencé utilisé pour préparer l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A comporte un ou plusieurs groupes amine primaire qui sont à la position terminale d'un bloc de polyamide (par exemple, le copolymère séquencé peut être terminé par une amine). Un lactame (amide cyclique) tel que le caprolactame peut être soumis à une polymérisation par ouverture de cycle pour former un polyamide. Ces polyamides peuvent avoir des groupes terminaux amino ou lactame. De tels groupes amine primaire ou groupes terminaux lactame peuvent réagir avec un ou deux équivalents d'un ester de polyol contenant deux groupes (méth)acrylate ou plus. Selon un mode de réalisation, l'ester de polyol contient un seul groupe acrylate, les groupes (méth)acrylate restants étant des groupes méthacrylate. Une telle réaction peut se produire au moyen d'un mécanisme d'addition de Michael, par exemple :



- [0058] Dans les formules structurales ci-dessus, R^a est un fragment de copolymère séquencé et R^b est un fragment organique qui représente le résidu polyol de l'ester de polyol (par exemple, $-CH_2CH(OH)CH_2-$). Étant donné que les un ou plusieurs groupes méthacrylate sont moins réactifs que le groupe acrylate, cette approche synthétique contribuera à réduire les problèmes de gélification indésirable du produit de réaction obtenu ainsi et favoriser la formation de l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate souhaité.

- [0059] L'ester de polyol peut contenir deux, trois, quatre ou plus de quatre groupes (méth)acrylate et peut contenir un ou plusieurs groupes hydroxyle non estérifiés. Par exemple, l'ester de polyol peut être un (méth)acrylate d'un polyol aliphatique (y compris cycloaliphatique) en C_2 - C_{20} (c'est-à-dire un composé organique contenant deux ou plus de deux groupes hydroxyle par molécule). Des polyols contenant des fragments aromatiques peuvent également être utilisés, tels que des éthers de bis(hydroxypropyle) de bisphénols tels que le bisphénol A. Des exemples d'esters de polyol adaptés comprennent, mais ne sont pas limités à : des di(méth)acrylates d'éthylène glycol, de propylène glycol, de néopentylglycol, de 1,4-butanediol et de 1,6-hexanediol ; des di(méth)acrylates d'oligomères d'éthylène glycol, tels que le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, et le tétraéthylène glycol ; des di(méth)acrylates d'oligomères de propylène glycol tels que le dipropylène glycol, le tripropylène glycol et le tétrapropylène glycol ; des di- et tri(méth)acrylates de glycérol ; des di- et tri(méth)acrylates de sorbitol ; des di- et tri(méth)acrylates de triméthyloléthane ; des di- et tri(méth)acrylates de triméthylolpropane ; des di-, tri- et

tétra(méth)acrylates de diméthylolpropane ; des di- et tri(méth)acrylates de triméthylolpropane alcoxylés (par exemple, éthoxylés, propoxylés) ; des di- et tri(méth)acrylates de glycérol alcoxylés (par exemple, éthoxylés, propoxylés) ; des di-, tri- et tétra(méth)acrylates de pentaérythritol ; des di-, tri-, tétra-, penta- et hexa(méth)acrylates de dipentaérythritol ; des di-, tri- et tétra(méth)acrylates de pentaérythritol alcoxylés ; et des di-, tri- et tétra(méth)acrylates de saccharose. Dans un mode de réalisation de l'invention, l'ester de polyol est le glycérol dans lequel un groupe hydroxyle est converti en groupe acrylate et un groupe hydroxyle est converti en groupe méthacrylate.

[0060] La réaction d'addition de Michael entre le copolymère séquencé fonctionnalisé par amine peut être conduite à température ambiante, mais des températures relativement élevées peuvent également être utilisées (par exemple, une température de 20 °C à 100 °C ou de 20 °C à 75 °C). La stœchiométrie entre l'ester de polyol et le copolymère séquencé fonctionnalisé par amine peut être ajustée comme cela peut être souhaité, mais généralement, l'ester de polyol est de préférence utilisé en une quantité au moins égale à la quantité stœchiométrique nécessaire pour réagir avec tous les groupes amine libres dans le copolymère séquencé. Selon certains modes de réalisation, la stœchiométrie peut être choisie de sorte que deux moles de l'ester de polyol réagissent avec chaque mole de groupes amine (de sorte que deux molécules de l'ester de polyol réagissent avec chaque groupe amine).

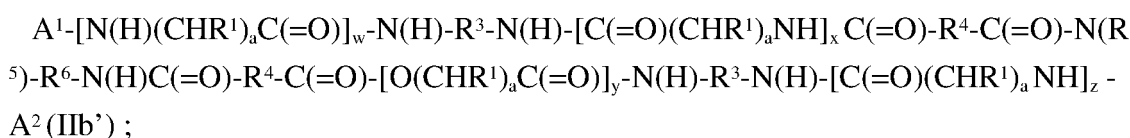
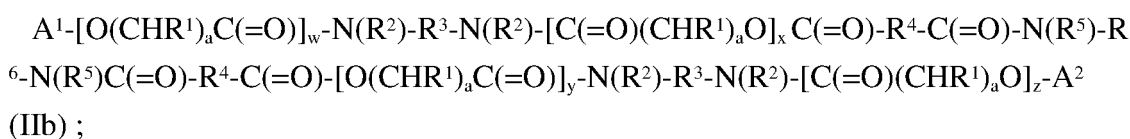
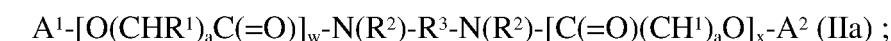
[0061] Les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de la présente invention peuvent également être préparés par réaction d'un lactame polymérisé de façon anionique avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy. C'est-à-dire qu'un lactame (amide cyclique) tel que le caprolactame peut être soumis à une polymérisation par ouverture de cycle pour former un polyamide. Ces polyamides peuvent avoir des groupes terminaux amino ou lactame. Les polyamides formés ainsi peuvent ensuite réagir avec un ou plusieurs époxydes, dont au moins un est un monomère (méth)acrylique à fonction époxy (c'est-à-dire, un composé contenant à la fois un groupe époxy et un groupe (méth)acrylate). Les monomères (méth)acryliques à fonction époxy adaptés comprennent le (méth)acrylate de glycidyle, par exemple. Le monomère (méth)acrylique à fonction époxy peut être copolymérisé avec un ou plusieurs époxydes qui ne contiennent pas de groupes fonctionnels (méth)acrylate, tel que l'oxyde d'éthylène et le propylène, pour former un bloc de polyéther contenant un ou plusieurs groupes (méth)acrylate pendants. Le rapport molaire du monomère (méth)acrylique à fonction époxy au monomère (méth)acrylique non à fonction époxy peut être modulé comme cela peut être souhaité pour contrôler la fonctionnalité (méth)acrylate dans l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate résultant (c'est-à-dire, le nombre

moyen de groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule de l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate). Facultativement, un composé à hydrogène actif peut être ajouté pour éviter une homopolymérisation indésirable de l'époxyde. Des exemples non limitatifs de ces composés sont des alcools primaires, qui peuvent contenir ou non un ou plusieurs groupes (méth)acrylate, tels que l'éthanol, le poly(éthylène glycol), ou le (méth)acrylate de 2-hydroxyléthyle qui peuvent être utilisés à 0 à 5 % en poids, ou 0,1 à 5 % en poids, ou 0,1 à 4 % en poids ou 0,1 à 3 % en poids. De tels composés à hydrogène actif également adaptés sont des alcools secondaires, qui peuvent contenir ou non un ou plusieurs groupes (méth)acrylate, tels que l'isopropanol, le (méth)acrylate de 2-hydroxy-3-phénoxy-1-propyle, le di(méth)acrylate de bisphénol A et le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle. Ceux-ci peuvent être incorporés à 0 à 10 % en poids ou 0,1 à 10 % en poids, par exemple.

[0062] Un autre procédé supplémentaire d'introduction de groupes fonctionnels (méth)acrylate sur un copolymère séquencé contenant un ou plusieurs groupes amino consiste à conduire une carbonylation oxydative du copolymère séquencé substitué par amino par réaction du copolymère séquencé avec un alpha-alcène (tel que l'éthylène ou le propylène) et du monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur de carbonylation oxydative adapté (tel que ceux décrits dans le brevet U.S. n° 3 523 971, dont les enseignements sont présentement incorporés en référence dans leur intégralité à toutes fins utiles).

[0063] Oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type B

[0064] Les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de type B selon certains aspects de la présente invention sont des substances organiques correspondant à la structure (IIa) ou la structure (IIb) ou la structure (IIb') :



dans lesquelles A^1 et A^2 sont identiques ou différents et sont des fragments contenant (méth)acryloyle, a est un entier de 2 à 5, w , x , y et z sont identiques ou différents et sont chacun un entier de 1 ou plus, R^1 , R^2 et R^5 sont identiques ou différents et sont chacun H ou un groupe alkyle (où chaque R^1 peut être identique ou différent, chaque R^2 peut être identique ou différent, et chaque R^5 peut être identique ou différent), et R^3 , R^4 et R^6 sont identiques ou différents et sont chacun un fragment organique divalent. La valeur de a dans chaque motif structural $[O(CHR^1)_aC(=O)]$ dans la structure (IIa) et la

structure (IIb) et la structure (IIb') peut être identique, mais il est également possible que la valeur de a varie entre de tels motifs structuraux qui sont présents dans une molécule individuelle de l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B. De plus, les compositions durcissables de la présente invention peuvent comprendre un composant qui est un mélange de composés correspondant à la structure (IIa) et/ou la structure (IIb) et/ou la structure (IIb') qui diffèrent les uns des autres dans un ou plusieurs aspects (tels que la valeur de a, les valeurs de w, x, y et z, et/ou les identités (structures) de A¹, A², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ et/ou R⁶).

- [0065] La structure (IIb') est une variante de la structure (IIb) sans liaisons ester et sans la possibilité de former des amides secondaires. La structure (IIb') peut être préparée par réaction d'un ou plusieurs acides polycarboxyliques avec un ou plusieurs polyisocyanates aromatiques dans un solvant aprotique polaire. Les acides polycarboxyliques sont de préférence des diacides. Les polyisocyanates aromatiques sont de préférence des diisocyanates. Les solvants à base de méthacrylamide sont les solvants aprotiques polaires préférés.
- [0066] Dans un mode de réalisation, R¹, R² et R⁵ sont chacun H. Cependant, dans d'autres modes de réalisation, l'un ou plusieurs de R¹, R² et R⁵ peuvent être un groupe alkyle, en particulier un groupe alkyle en C1-C6 tel que méthyle, éthyle propyle, etc.
- [0067] Selon d'autres aspects, la somme de x et y dans la structure (IIa) peut être un entier de 2 à 10, c'est-à-dire que x + y peut être de 2 à 10. Dans d'autres aspects, la somme de w, x, y et z dans la structure (IIb) ou (IIb') peut être un entier de 4 à 20, c'est-à-dire que w + x + y + z peut être 4 à 20.
- [0068] La nature de R³ n'est pas limitée et R³ peut généralement être un type quelconque de fragment organique divalent (par exemple, un fragment aliphatique ou aromatique, un fragment constitué de composants aliphatiques et aromatiques, ou un fragment aliphatique contenant une ou plusieurs liaisons éther). Le fragment organique divalent peut être un hydrocarbure, mais peut comprendre en outre un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'halogène ou d'oxygène, dans la mesure où le fragment a une valence de deux. Par exemple, R³ peut être un fragment chloroalkyle à chaîne linéaire, tel que -CH₂CHClCH₂-. R³ peut comprendre un groupe aromatique substitué par un ou plusieurs atomes Cl ou F, par exemple. Dans certains modes de réalisation, R³ peut être cyclohexyl-S-cyclohexyl- ou Ar-SO₂-Ar.
- [0069] Par exemple, dans certains modes de réalisation, R³ est -CH₂-Ar-CH₂- et Ar est un groupe aromatique (par exemple, phényle). Dans d'autres modes de réalisation, R³ est un fragment éther d'alkylène divalent tel que -Alk¹-O(Alk²O)_vAlk³-, dans lequel v est 0 ou un entier de 1 ou plus (par exemple, 1 à 50) et Alk¹, Alk² et Alk³ sont identiques ou différents et sont chacun un fragment alkylène à chaîne linéaire ou ramifié divalent

(en particulier, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ et/ou $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$). Dans un autre mode de réalisation supplémentaire, R^3 contient un ou plusieurs fragments cycloaliphatiques ; par exemple, R^3 peut être $-\text{Cyclohexyl}-\text{CH}_2-\text{Cyclohexyl}-$ où Cyclohexyl est un fragment cyclohexyle divalent, qui peut être substitué ou non substitué.

- [0070] Bien que, de façon générale, A^1 et A^2 soient des fragments contenant au moins un groupe fonctionnel (méth)acryloyle, selon des modes de réalisation particuliers, A^1 et A^2 sont indépendamment choisis dans le groupe constitué de $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$; $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^8-\text{NHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^9)\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{10})=\text{CH}_2$; et $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{R}^{11}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{12})=\text{CH}_2$, dans lequel R^7 , R^9 , R^{10} et R^{12} sont indépendamment H ou méthyle, et R^8 et R^{11} sont chacun indépendamment un fragment organique divalent.
- [0071] Un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B correspondant à la structure (IIa) peut être un produit de réaction d'une lactone et d'une diamine qui est fonctionnalisée avec des groupes (méth)acrylate. Par exemple, l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B de structure (IIb) peut être obtenu par addition par ouverture de cycle d'une lactone en diamine pour obtenir un oligomère contenant un amide ayant des groupes terminaux hydroxyle et réaction des groupes terminaux hydroxyle pour introduire des groupes fonctionnels (méth)acrylate. Par exemple, les groupes terminaux hydroxyle peuvent réagir avec un halogénure de (méth)acryloyle ou un équivalent synthétique de celui-ci.
- [0072] Une polyamine de fonctionnalité supérieure, telle qu'une triamine ou une tétraamine, peut être substituée à la diamine pour préparer des oligomères ayant des structures analogues à la structure (IIa) mais qui sont ramifiés et qui contiennent trois ou plus de trois groupes fonctionnels (méth)acrylate.
- [0073] Les lactones adaptées comprennent, par exemple, des lactones aliphatiques qui sont des esters cycliques contenant des cycles de 4 à 7 chaînons, tels que les β -propiolactone, γ -butyrolactone, δ -valérolactone et ϵ -caprolactone et des combinaisons de celles-ci. Un ou plusieurs atomes de carbone du cycle lactone peuvent être substitués par un groupe alkyle. Des exemples de telles lactones substituées par alkyle comprennent les β -butyrolactone, α -méthyl- γ -butyrolactone, γ -valérolactone, γ -caprolactone, δ -octanolactone, γ -nonalactone, et γ -décanolactone. Des mélanges de différentes lactones peuvent réagir avec la diamine.
- [0074] Les groupes amine de la diamine peuvent être des groupes amine primaire ou secondaire, des groupes amine primaire étant typiquement préférés. Des diamines adaptées comprennent des diamines aliphatiques, des diamines aromatiques et des diamines contenant à la fois des fragments aliphatiques et aromatiques. Par exemple, la diamine peut être un composé aromatique dans lequel un cycle aromatique tel qu'un cycle phényle est substitué par deux groupes $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ (par exemple, une xylène-

nediamine). La diamine peut contenir en outre un ou plusieurs hétéroatomes, tels que des atomes d'oxygène en particulier. Par exemple, la diamine peut contenir une ou plusieurs liaisons éther, par exemple comme dans les composés diamines correspondant à la formule générale $H_2N-Alk^1-O(Alk^2O)_v-Alk^3-NH_2$, dans laquelle v est 0 ou un entier de 1 ou plus (par exemple, 1 à 50) et Alk^1 , Alk^2 et Alk^3 sont identiques ou différents et sont chacun un fragment alkylène à chaîne linéaire ou ramifié divalent (en particulier, $-CH_2CH_2-$ et/ou $-CH(CH_3)CH_2-$).

- [0075] La stœchiométrie entre la lactone et la diamine peut être modulée comme requis ou souhaité afin de contrôler le nombre de motifs de structure $[C(=O)(CH_2)_aO]$ par molécule qui sont présents dans l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B ayant la structure (IIa). Par exemple, de 2 à 10 ou plus de 10 moles de lactone par mole de diamine peuvent réagir.
- [0076] La réaction souhaitée entre la lactone et la diamine peut être non catalysée ou peut être favorisée par l'utilisation d'un catalyseur adapté tel que, par exemple, un catalyseur acide tel que l'acide hypophosphoreux. Le mélange de réaction peut être chauffé à une température et pendant un temps efficace pour obtenir l'addition souhaitée de la lactone sur les groupes amine de la diamine. Les températures de réaction adaptées comprennent, par exemple, 50 °C à 200 °C. Les temps de réaction adaptés comprennent, par exemple, 1 à 48 heures.
- [0077] La réaction entre la lactone et la diamine produit typiquement un oligomère contenant un amide ayant des groupes terminaux hydroxyle. Ce produit intermédiaire peut correspondre à la structure (X) :
- $$H-[O(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CHR^1)_aO]_x-H \quad (X)$$
- dans laquelle a , R^1 , R^2 , R^3 , w et x sont tels que définis présentement par ailleurs.
- [0078] Les groupes terminaux hydroxyle peuvent réagir de différentes façons pour introduire des groupes fonctionnels (méth)acrylate, de façon à produire l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B souhaité correspondant à la structure (IIa). Par exemple, le produit intermédiaire peut réagir avec un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyano ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate constitués d'au moins un groupe acrylate et d'au moins un groupe méthacrylate. Une autre approche synthétique consisterait à faire réagir le produit intermédiaire avec un excès d'un polyisocyanate (par exemple, un diisocyanate, en particulier un diisocyanate aliphatique ou aromatique tel que le diisocyanate d'isophorone ou le diisocyanate de toluène) pour obtenir un oligomère contenant un amide à terminaison isocyanate, puis faire réagir l'oligomère fonctionnalisé par isocyanate contenant un amide avec un (méth)acrylate

d'hydroxyalkyle tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle. Une autre méthode supplémentaire pour fonctionnaliser le produit intermédiaire avec des groupes (méth)acrylate consisterait à faire réagir le produit intermédiaire avec un anhydride tel que l'anhydride succinique pour obtenir un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par acide carboxylique, qui réagit ensuite avec un composé polyépoxy tel qu'un éther diglycidyle et l'acide (méth)acrylique ou avec un (méth)acrylate de glycidyle.

[0079] L'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B de structure (IIb) peut être obtenu par addition par ouverture de cycle d'une lactone en diamine pour obtenir un oligomère contenant un amide ayant des groupes terminaux hydroxyle et réaction des groupes terminaux hydroxyle avec un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate pour introduire des groupes fonctionnels (méth)acrylate. Par exemple, les groupes terminaux hydroxyle peuvent réagir avec un halogénure de (méth)acryloyle ou un équivalent synthétique de celui-ci.

[0080] Un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B correspondant à la structure (IIb) peut, par exemple, être un produit de réaction d'un diacide amique et d'un oligo(ester-amide)diol qui a été fonctionnalisé avec des groupes (méth)acrylate. Le diacide amique peut être préparé, par exemple, par réaction d'une diamine avec un anhydride cyclique ou un acide dicarboxylique.

L'oligo(ester-amide)diol peut être préparé, par exemple, par addition par ouverture de cycle d'une lactone en diamine d'une manière analogue à ce qui a été précédemment décrit en ce qui concerne la synthèse d'oligomères de type B selon la structure (IIa).

Les étapes mises en œuvre dans le procédé de préparation d'un oligomère ayant la structure (IIb) selon certains aspects de l'invention peuvent être résumées comme suit :

- I. Diamine + anhydride cyclique (ou acide dicarboxylique) → diacide amique ;
- II. Lactone + diamine → oligo(ester-amide)diol ;
- III. Diacide amique + oligo(ester-amide)diol → intermédiaire fonctionnalisé par hydroxyle ;

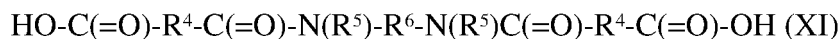
IV. Intermédiaire fonctionnalisé par hydroxyle + réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate → Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de structure (IIb)

[0081] Les diamines utilisées dans les réactions I et II peuvent être identiques ou différentes l'une de l'autre. Les groupes amine des diamines peuvent être des groupes amine primaire ou secondaire, des groupes amine primaire étant typiquement préférés. Des diamines adaptées comprennent des diamines aliphatiques, des diamines aromatiques et des diamines contenant à la fois des fragments aliphatiques et aromatiques. Par exemple, la diamine peut être un composé aromatique dans lequel un cycle aromatique tel qu'un cycle phényle est substitué par deux groupes $-CH_2NH_2$ (par exemple, une xyliènediamine). La diamine peut contenir en outre un ou plusieurs hétéroatomes, tels que

des atomes d'oxygène en particulier. Par exemple, la diamine peut contenir une ou plusieurs liaisons éther, par exemple comme dans les composés diamines correspondant à la formule générale $H_2N-Alk^1-O(Alk^2O)_v-Alk^3-NH_2$, dans laquelle v est 0 ou un entier de 1 ou plus (par exemple, 1 à 50) et Alk^1 , Alk^2 et Alk^3 sont identiques ou différents et sont chacun un fragment alkylène à chaîne linéaire ou ramifié divalent (en particulier, $-CH_2CH_2-$ et/ou $-CH(CH_3)CH_2-$).

[0082] Une polyamine de fonctionnalité supérieure, telle qu'une triamine ou une tétraamine, peut être substituée à la diamine de la réaction I et/ou la réaction II pour préparer des oligomères ayant des structures analogues à la structure (Iib) mais qui sont ramifiés et qui contiennent trois ou plus de trois groupes fonctionnels (méth)acrylate.

[0083] En ce qui concerne la réaction I, le diacide amique peut être préparé par réaction de l'une quelconque des diamines mentionnées ci-dessus avec un anhydride cyclique ou un équivalent synthétique de celui-ci tel qu'un acide dicarboxylique. Typiquement, il sera souhaitable de contrôler la stœchiométrie des réactifs de sorte que deux moles d'anhydride cyclique (ou similaire) réagissent avec une mole de diamine. Le produit de réaction obtenu ainsi peut donc avoir un résidu à fonction acide carboxylique dérivé de l'anhydride cyclique ayant réagi avec chaque groupe amine de la diamine. Le diacide amique peut donc correspondre à la structure (XI) suivante :



dans laquelle R^4 , R^5 et R^6 sont tels que définis présentement par ailleurs.

[0084] La partie R^4 de l'anhydride ou du diacide peut être saturée ou insaturée et peut être un fragment hydrocarbyle (contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène) mais peut contenir un ou plusieurs hétéroatomes (tels que des atomes d'oxygène ou d'halogénure) en plus des atomes de carbone et d'hydrogène. R^4 peut être aliphatique ou aromatique ou peut contenir à la fois des fragments aliphatiques et aromatiques. R^4 peut être linéaire ou ramifié et peut contenir une structure cyclique telle qu'un groupe cyclohexyle. Des anhydrides cycliques adaptés comprennent, par exemple, l'anhydride succinique ($R^4 = CH_2CH_2$), l'anhydride 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'anhydride glutarique, l'anhydride méthylsuccinique, l'anhydride phénylsuccinique et similaire. Les acides dicarboxyliques adaptés peuvent être des composés correspondant aux anhydrides mentionnés ci-dessus dans lesquels le cycle de l'anhydride a été ouvert avec de l'eau (par exemple, l'acide succinique plutôt que l'anhydride succinique peut être utilisé), ainsi que des acides dicarboxyliques correspondant généralement à la structure $HO-C(=O)-R^4-C(=O)-OH$.

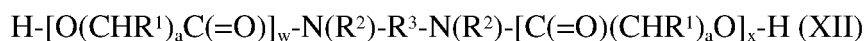
[0085] En ce qui concerne la réaction II, les lactones adaptées comprennent, par exemple, des lactones aliphatiques qui sont des esters cycliques contenant des cycles de 4 à 7 chaînons, tels que les β -propiolactone, γ -butyrolactone, δ -valérolactone et ϵ -caprolactone et des combinaisons de celles-ci. Un ou plusieurs atomes de carbone du

cycle lactone peuvent être substitués par un groupe alkyle. Des exemples de telles lactones substituées par alkyle comprennent les β -butyrolactone, α -méthyl- γ -butyrolactone, γ -valérolactone, γ -caprolactone, δ -octanolactone, γ -nonalactone, et γ -décanolactone. Des mélanges de différentes lactones peuvent réagir avec la diamine.

[0086] La stœchiométrie entre la lactone et la diamine peut être modulée comme requis ou souhaité pour contrôler le nombre de motifs de structure $[C(=O)(CH_2)_aO]$ par molécule qui sont présents dans l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B ayant la structure (IIb). Par exemple, de 2 à 10 ou plus de 10 moles de lactone par mole de diamine peuvent réagir.

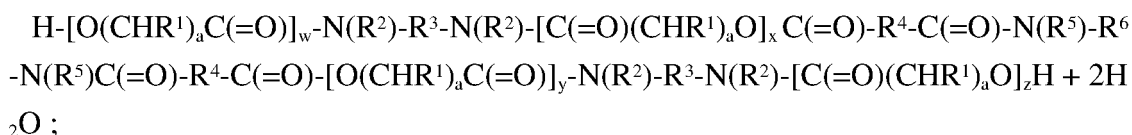
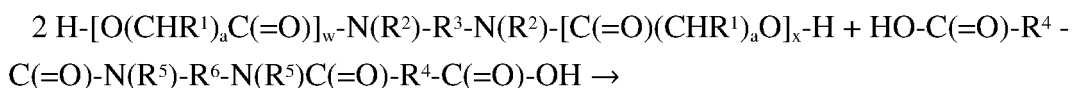
[0087] La réaction souhaitée entre la lactone et la diamine peut être non catalysée ou peut être favorisée par l'utilisation d'un catalyseur adapté tel que, par exemple, un catalyseur acide tel que l'acide hypophosphoreux. Le mélange de réaction peut être chauffé à une température et pendant un temps efficace pour obtenir l'addition souhaitée de la lactone sur les groupes amine de la diamine. Les températures de réaction adaptées comprennent, par exemple, 50 °C à 200 °C. Les temps de réaction adaptés comprennent, par exemple, 1 à 48 heures.

[0088] La réaction entre la lactone et la diamine produit typiquement un oligomère contenant un amide ayant des groupes terminaux hydroxyle (parfois appelé présentement « oligo(ester-amide) diol »). Ce produit intermédiaire peut correspondre à la structure (XII) :



dans laquelle a, R^1 , R^2 , R^3 , w et x sont tels que définis présentement par ailleurs.

[0089] En ce qui concerne la réaction III, le diacide amique et l'oligo(ester-amide)diol peuvent réagir à une stœchiométrie et dans des conditions efficaces pour faire réagir une molécule de l'oligo(ester-amide)diol avec chacun des groupes acide carboxylique sur une molécule du diacide amique (dans lequel les groupes acide carboxylique sont estérifiés par l'oligo(ester-amide)diol. Par exemple, la réaction du diacide amique et de l'oligo(ester-amide)diol peut être conduite selon le schéma général suivant :



dans lequel R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , a, w, x, y et z sont tels que définis présentement par ailleurs.

[0090] En ce qui concerne la réaction IV, les groupes terminaux hydroxyle de l'intermédiaire fonctionnalisé par hydroxyle peuvent réagir de différentes façons pour

introduire des groupes fonctionnels (méth)acrylate, de façon à produire l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B souhaité correspondant à la structure (IIb). Par exemple, l'intermédiaire fonctionnalisé par hydroxyle peut réagir avec un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate constitués d'au moins un groupe acrylate et d'au moins un groupe méthacrylate. Une autre approche synthétique consisterait à faire réagir l'intermédiaire fonctionnalisé par hydroxyle avec un excès d'un polyisocyanate (par exemple, un diisocyanate, en particulier un diisocyanate aliphatique ou aromatique tel que le diisocyanate d'isophorone ou le diisocyanate de toluène) pour obtenir un oligomère contenant un amide à terminaison isocyanate, puis faire réagir l'oligomère fonctionnalisé par isocyanate contenant un amide avec un (méth)acrylate d'hydroxyalkyle tel que le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle. Une autre méthode supplémentaire pour fonctionnaliser le produit intermédiaire avec des groupes (méth)acrylate consisterait à faire réagir l'intermédiaire fonctionnalisé par hydroxyle avec un anhydride tel que l'anhydride succinique pour obtenir un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par acide carboxylique, qui réagit ensuite avec un composé polyépoxy tel qu'un éther diglycidyle et l'acide (méth)acrylique ou avec un (méth)acrylate de glycidyle.

[0091] Compositions durcissables contenant des oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate

[0092] Bien que les oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate de la présente invention (de type A et/ou de type B) puissent eux-mêmes être utilisés en tant que compositions durcissables (c'est-à-dire, des compositions pouvant être durcies pour produire des matériaux polymérisés, durcis), dans d'autres aspects de l'invention, un ou plusieurs oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate selon l'invention peuvent être formulés avec un ou plusieurs additifs (c'est-à-dire, une substance autre que les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate selon l'invention) pour produire des compositions durcissables. De tels additifs peuvent comprendre, par exemple, des diluants réactifs, des oligomères (en particulier des oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate) autres que des oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate selon la présente invention, des stabilisants, des amorceurs (comprenant des photoamorceurs), des bloqueurs de lumière, des charges, des pigments et similaire et des combinaisons de ceux-ci. L'un quelconque des additifs connus ou utilisés dans la technique des résines de (méth)acrylate durcissables peut également être utilisé en association avec les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de la présente invention pour formuler des

compositions durcissables utiles pour une grande variété d'applications d'utilisation finale. Certain de ces additifs sont décrits de manière plus détaillée ci-dessous.

[0093] Composants réactifs supplémentaires

[0094] Des compositions durcissables peuvent être formulées de façon à comprendre un ou plusieurs composants supplémentaires pouvant réagir avec les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate qui sont selon la présente invention. C'est-à-dire que de tels composants supplémentaires deviennent liés de façon covalente dans la matrice polymère formée lors du durcissement de la composition durcissable. De tels composants réactifs supplémentaires contiennent typiquement un ou plusieurs groupes fonctionnels éthyléniquement insaturés par molécule, en particulier un ou plusieurs groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. Les composants réactifs supplémentaires peuvent être de nature monomère ou oligomère, comme décrit ci-dessous de manière plus détaillée.

[0095] Les quantités relatives d'oligomère(s) fonctionnalisé(s) par (méth)acrylate selon la présente invention et de composants réactifs supplémentaires (tels que d'autres composés fonctionnalisés par (méth)acrylate) dans la composition durcissable n'est pas considérée comme étant critique et peut varier largement, suivant les composants particuliers choisis pour utilisation et les propriétés recherchées dans la composition durcissable et la composition durcie obtenue à partir de celle-ci. Par exemple, la composition durcissable peut être constituée de 0,5 à 99,5 % en poids d'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la présente invention et 0,5 à 99,5 % en poids de composants réactifs supplémentaires, sur la base du poids total d'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'invention et de composants réactifs supplémentaires.

[0096] Les composés fonctionnalisés par (méth)acrylate adaptés comprennent à la fois des monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate et des oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate.

[0097] Selon certains modes de réalisation de l'invention, la composition durcissable comprend, en plus d'au moins un oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'invention, au moins un monomère fonctionnalisé par (méth)acrylate contenant un, deux ou plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. Des exemples de monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate utiles contenant deux ou plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule comprennent des esters d'acrylate et méthacrylate d'alcools polyhydriques (composés organiques contenant deux ou plus de deux, par exemple, 2 à 6, groupes hydroxyle par molécule). Des exemples spécifiques d'alcools polyhydriques adaptés comprennent les alkylène en C₂₋₂₀ glycols (des glycols ayant un groupe alkylène en C₂₋₁₀ peuvent être préférés, dans lesquels la chaîne de carbone peut être ramifiée ; par exemple, éthylène glycol, tri-

méthylène glycol, 1,2-propylène glycol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 2,3-butanediol, tétraméthylène glycol (1,4-butanediol), 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1,8-octanediol, 1,9-nonanediol, 1,12-dodécanediol, cyclohexane-1,4-diméthanol, des bisphénols, et des bisphénols hydrogénés, ainsi que des dérivés alcoxylés (par exemple, éthoxylés et/ou propoxylés) de ceux-ci, dans lesquels, par exemple de 1 à 20 moles d'un oxyde d'alkylène tel que l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ont réagi avec 1 mole de glycol), diéthylène glycol, glycérine, glycérine alcoxylée, triéthylène glycol, dipropylène glycol, tripropylène glycol, triméthylolpropane, triméthylolpropane alcoxylé, ditriméthylolpropane, ditriméthylolpropane alcoxylé, pentaérythritol, pentaérythritol alcoxylé, dipentaérythritol, dipentaérythritol alcoxylé, cyclohexanediol, cyclohexanediol alcoxylé, cyclohexanediméthanol, cyclohexanediméthanol alcoxylé, norbornène diméthanol, norbornène diméthanol alcoxylé, norbornane diméthanol, norbornane diméthanol alcoxylé, des polyols contenant un cycle aromatique, des adduits d'oxyde d'éthylène de cyclohexane-1,4-diméthanol, des adduits d'oxyde d'éthylène de bisphénol, des adduits d'oxyde d'éthylène de bisphénol hydrogéné, des adduits d'oxyde de propylène de bisphénol, des adduits d'oxyde de propylène de bisphénol hydrogéné, des adduits d'oxyde de propylène de cyclohexane-1,4-diméthanol, des alcools de sucre et des alcools de sucre alcoxylés. De tels alcools polyhydriques peuvent être complètement ou partiellement estérifiés (avec l'acide (méth)acrylique, l'anhydride (méth)acrylique, le chlorure de (méth)acryloyle ou similaire). Dans le présent contexte, le terme « alcoxylé » désigne des composés dans lesquels un ou plusieurs époxydes tels que l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène ont réagi avec des groupes contenant un hydrogène actif (par exemple, des groupes hydroxyle) d'un composé de base, tel qu'un alcool polyhydrique, pour former un ou plusieurs fragments oxyalkylène. Par exemple, de 1 à 25 moles d'époxyde peuvent réagir par mole de composé de base. Selon certains aspects de l'invention, les un ou plusieurs monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate utilisés peuvent avoir un poids moléculaire relativement faible (par exemple, 100 à 1000 daltons).

[0098] L'un quelconque des oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate connus dans la technique peut également être utilisé dans des compositions durcissables de la présente invention, à condition que la composition durcissable contienne au moins un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate qui est selon l'invention. Selon certains modes de réalisation, de tels oligomères contiennent deux ou plus de deux groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule. Le poids moléculaire moyen en nombre de tels oligomères peut varier largement, par exemple, d'environ 500 à environ 50 000.

[0099] Des oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate adaptés comprennent, par exemple, des oligomères de (méth)acrylate de polyester, des oligomères de

(méth)acrylate d'époxy, des oligomères de (méth)acrylate de polyéther, des oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane, des oligomères de (méth)acrylate acrylique, des oligomères de (méth)acrylate de polydiène, des oligomères de (méth)acrylate de polycarbonate et des combinaisons de ceux-ci. De tels oligomères peuvent être choisis et utilisés en combinaison avec un ou plusieurs monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate afin d'augmenter la flexibilité, la résistance et/ou le module, entre autres attributs, d'une résine durcie préparée au moyen des compositions durcissables de la présente invention.

[0100] Des exemples d'oligomères de (méth)acrylate de polyester adaptés comprennent les produits de réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique ou des mélanges de ceux-ci avec des polyester polyols terminés par un groupe hydroxyle. Le procédé de réaction peut être conduit de sorte que tous ou pratiquement tous les groupes hydroxyle du polyester polyol ont été (méth)acrylés, en particulier dans des cas dans lesquels le polyester polyol est difonctionnel. Les polyester polyols peuvent être fabriqués par des réactions de polycondensation de composants à fonction polyhydroxyle (en particulier des diols) et de composés à fonction acide polycarboxylique (en particulier, des acides et des anhydrides dicarboxyliques). Les composants à fonction polyhydroxyle et à fonction acide polycarboxylique peuvent chacun avoir des structures linéaires, ramifiées, cycloaliphatiques ou aromatiques et peuvent être utilisés individuellement ou sous forme de mélanges.

[0101] Des exemples d'oligomères de (méth)acrylate d'époxy adaptés comprennent les produits de réaction de l'acide acrylique ou méthacrylique ou de leurs mélanges avec des éthers ou esters glycidyliques. Par exemple, l'éther glycidylique peut être un éther polyglycidylique d'un bisphénol tel que le bisphénol A ou un oligomère de celui-ci.

[0102] Les oligomères de (méth)acrylate de polyéther adaptés comprennent, mais ne sont pas limités à, les produits de réaction de condensation d'acide acrylique ou méthacrylique ou des mélanges de ceux-ci avec des polyétherols qui sont des polyéther polyols (tels que le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol ou le polytétraméthylène glycol). Les polyétherols adaptés peuvent être des substances linéaires ou ramifiées contenant des liaisons éther et des groupes hydroxyle terminaux. Les polyétherols peuvent être préparés par polymérisation par ouverture de cycle d'éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane ou des oxydes d'alkylène avec une molécule d'initiation. Des molécules d'initiation adaptées comprennent l'eau, des matériaux à fonction polyhydroxyle, des polyester polyols et des amines.

[0103] Des oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane (également appelés dans certains cas « oligomères de (méth)acrylate d'uréthane ») pouvant être utilisés dans les compositions durcissables de la présente invention comprennent des uréthanes à base de polyester polyols et polyéther polyols aliphatiques et/ou aromatiques et des diiso-

cyanates de polyester aliphatiques et/ou aromatiques et des diisocyanates de polyéther coiffés avec des groupes terminaux (méth)acrylate. Des oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane adaptés comprennent, par exemple, des oligomères de di- et tétra-acrylate d'uréthane à base de polyester aliphatique, des oligomères de di- et tétra-acrylate d'uréthane à base de polyéther aliphatique, ainsi que des oligomères de di- et tétra-acrylate d'uréthane à base de polyester/polyéther aliphatique.

[0104] Dans différents modes de réalisation, les oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane peuvent être préparés par réaction de diisocyanates aliphatiques et/ou aromatiques avec des polyester polyols terminés par des groupes OH (comprenant des polyester polyols aromatiques, aliphatiques et aliphatique/aromatique mixtes), des polyéther polyols, des polycarbonate polyols, des polycaprolactone polyols, des polyorganosiloxane polyols (par exemple, des polydiméthylsiloxane polyols), ou des polydiène polyols (par exemple, des polybutadiène polyols), ou des combinaisons de ceux-ci pour former des oligomères fonctionnalisés par isocyanate qui réagissent ensuite avec des (méth)acrylates fonctionnalisés par hydroxyle tels que l'acrylate d'hydroxyéthyle ou le méthacrylate d'hydroxyéthyle pour produire des groupes (méth)acrylate terminaux. Par exemple, les oligomères de (méth)acrylate de polyuréthane peuvent contenir deux, trois, quatre ou plus de quatre groupes fonctionnels (méth)acrylate par molécule.

[0105] Des oligomères de (méth)acrylate acrylique adaptés (parfois également appelés dans la technique « oligomères acryliques ») comprennent des oligomères qui peuvent être décrits comme étant des substances ayant un squelette acrylique oligomère qui est fonctionnalisé avec un ou plusieurs groupes (méth)acrylate (qui peuvent être à une extrémité de l'oligomère ou pendants par rapport au squelette acrylique). Le squelette acrylique peut être un homopolymère, un copolymère statistique ou un copolymère séquencé constitué de motifs de répétition de monomères acryliques. Les monomères acryliques peuvent être un monomère de (méth)acrylate tel que des (méth)acrylates d'alkyle en C1-C6 ainsi que des (méth)acrylates fonctionnalisés tels que des (méth)acrylates portant des groupes hydroxyle, acide carboxylique et/ou époxy. Des oligomères de (méth)acrylate acrylique peuvent être préparés en utilisant des procédures quelconques connues dans la technique, par exemple, par oligomérisation de monomères, dont au moins une partie sont fonctionnalisés avec des groupes hydroxyle, acide carboxylique et/ou époxy (par exemple, (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, acide (méth)acrylique, (méth)acrylate de glycidyle) pour obtenir un intermédiaire d'oligomère fonctionnalisé, qui réagit ensuite avec un ou plusieurs réactifs contenant un (méth)acrylate pour introduire les groupes fonctionnels (méth)acrylate souhaités.

[0106] Des exemples de monomères et d'oligomères fonctionnalisés par (méth)acrylate

peuvent comprendre des (méth)acrylamides, tels que les acrylamide, méthacrylamide, hydroxypropyle méthacrylamide ; di(méth)acrylates de bisphénol A éthoxylé ; di(méth)acrylate de triéthylène glycol ; di(méth)acrylate d'éthylène glycol ; di(méth)acrylate de tétraéthylène glycol ; di(méth)acrylates de polyéthylène glycol ; diacrylate de 1,4-butanediol ; diméthacrylate de 1,4-butanediol ; diacrylate de diéthylène glycol ; diméthacrylate de diéthylène glycol, diacrylate de 1,6-hexanediol ; diméthacrylate de 1,6-hexanediol ; diacrylate de néopentylglycol ; di(méth)acrylate de néopentylglycol ; diméthacrylate de polyéthylène glycol (600) (où 600 désigne le poids moléculaire moyen en nombre approximatif du fragment polyéthylène glycol) ; diacrylate de polyéthylène glycol (200) ; diméthacrylate de 1,12-dodécanediol ; diacrylate de tétraéthylène glycol ; diacrylate de triéthylène glycol, diméthacrylate de 1,3-butylène glycol, diacrylate de tripropylène glycol, diacrylate de polybutadiène ; diacrylate de méthylpentanediol ; diacrylate de polyéthylène glycol (400) ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₂ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₃ ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₃ ; diméthacrylate de cyclohexane diméthanol ; diacrylate de cyclohexane diméthanol ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₁₀ (où le numéro suivant « éthoxylé » est le nombre moyen de fragments oxyalkylène par molécule) ; diacrylate de dipropylène glycol ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₄ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₆ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₈ ; diacrylates d'hexanediol alcoxylé ; diacrylate de cyclohexane diméthanol alcoxylé ; diacrylate de dodécane ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₄ ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₁₀ ; diméthacrylate de polyéthylène glycol (400) ; diméthacrylate de polypropylène glycol (400) ; diacrylates métalliques ; diacrylates métalliques modifiés ; diméthacrylates métalliques ; diméthacrylate de polyéthylène glycol (1000) ; polybutadiène méthacrylé ; diacrylate de néopentylglycol propoxylé₂ ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₃₀ ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₃₀ ; diacrylates de néopentylglycol alcoxylé ; diméthacrylates de polyéthylène glycol ; diacrylate de 1,3-butylène glycol ; diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé₂ ; diacrylate de dipropylène glycol ; diacrylate de bisphénol A éthoxylé₄ ; diacrylate de polyéthylène glycol (600) ; diméthacrylate de polyéthylène glycol (1000) ; diacrylate de tricyclodécane diméthanol ; diacrylate de néopentylglycol propoxylé₂ ; diacrylates d'alcools aliphatiques alcoxylés ; triméthacrylate de triméthylolpropane ; triacrylate de triméthylolpropane ; triacrylate d'isocyanurate de tris (2-hydroxyéthyle) ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₂₀ ; triacrylate de pentaérythritol ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₃ ; triacrylate de triméthylolpropane propoxylé₃ ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₆ ; triacrylate de triméthylolpropane propoxylé₆ ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₉ ; esters d'acrylate trifonctionnel alcoxylé ; esters de méthacrylate trifonctionnel ; esters d'acrylate trifonctionnel ; triacrylate de glycéryle propoxylé₃ ;

triacrylate de glycéryle propoxylé_{5,5} ; triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé₁₅ ; esters d'acide phosphorique trifonctionnels ; esters d'acide acrylique trifonctionnels ; tétraacrylate de pentaérythritol ; tétraacrylate de di-triméthylolpropane ; tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé₄ ; tétraacrylate de pentaérythritol polyoxyéthylénique ; pentaacrylate de dipentaérythritol ; esters de pentaacrylate ; oligomères d'acrylate d'époxy ; oligomères de méthacrylate d'époxy ; oligomères d'acrylate d'uréthane ; oligomères de méthacrylate d'uréthane ; oligomères d'acrylate de polyester ; oligomères de méthacrylate de polyester ; oligomère de méthacrylate de stéaryle ; oligomères d'acrylate acrylique ; oligomères d'acrylate perfluoré ; oligomères de méthacrylate perfluoré ; oligomères d'aminoacrylate ; oligomères d'acrylate de polyéther modifié par amine ; et oligomères d'aminométhacrylate.

[0107] Les compositions durcissables de la présente invention peuvent facultativement comprendre un ou plusieurs composés fonctionnalisés par (méth)acrylate contenant un seul groupe fonctionnel acrylate ou méthacrylate par molécule (présentement appelés « composés fonctionnalisés par mono(méth)acrylate »). L'un quelconque de ces composés connus dans la technique peut être utilisé.

[0108] Des exemples de composés fonctionnalisés par mono(méth)acrylate adaptés comprennent, mais ne sont pas limités à, des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aliphatiques (où l'alcool aliphatique peut être à chaîne linéaire, ramifié ou alicyclique et peut être un monoalcool, un dialcool ou un polyalcool, à condition qu'un seul groupe hydroxyle soit estérifié avec l'acide (méth)acrylique) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aromatiques (tels que des phénols, comprenant des phénols alkylés) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools alkylaryliques (tel que l'alcool benzylique) ; des esters de mono(méth)acrylate de glycols oligomères et polymères tels que le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le dipropylène glycol, le tripropylène glycol, le polyéthylène glycol et le polypropylène glycol) ; des esters de mono(méth)acrylate d'éthers monoalkyliques de glycols, glycols oligomères, glycols polymères ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aliphatiques (où l'alcool aliphatique peut être à chaîne linéaire, ramifié ou alicyclique et peut être un monoalcool, un dialcool ou un polyalcool, à condition qu'un seul groupe hydroxyle soit estérifié avec l'acide (méth)acrylique) alcoylés (par exemple, éthoxylés et/ou propoxylés) ; des esters de mono(méth)acrylate d'alcools aromatiques alcoylés (par exemple, éthoxylés et/ou propoxylés) (tels que des phénols alcoylés) ; des mono(méth)acrylates de caprolactone ; et similaire.

[0109] Les composés suivants sont des exemples spécifiques de composés fonctionnalisés par mono(méth)acrylate adaptés pour utilisation dans les compositions durcissables de la présente invention : (méth)acrylate de méthyle ; (méth)acrylate d'éthyle ; (méth)acrylate de n-propyle ; (méth)acrylate de n-butyle ; (méth)acrylate d'isobutyle ;

(méth)acrylate de n-hexyle ; (méth)acrylate de 2-éthylhexyle ; (méth)acrylate de n-octyle ; (méth)acrylate d'isooctyle ; (méth)acrylate de n-décyle ; (méth)acrylate de n-dodécyle ; (méth)acrylate de tridécyle ; (méth)acrylate de tétradécyle ; (méth)acrylate de hexadécyle ; (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle ; (méth)acrylate de 2- et 3-hydroxypropyle ; (méth)acrylate de 2-méthoxyéthyle ; (méth)acrylate de 2-éthoxyéthyle ; (méth)acrylate de 2- et 3-éthoxypropyle ; (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle ; (méth)acrylate de tétrahydrofurfuryle alcoxylé ; (méth)acrylate d'isobornyle ; (méth)acrylate de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyle ; (méth)acrylate de cyclohexyle ; (méth)acrylate de glycidyle ; (méth)acrylate d'isodécyle ; (méth)acrylate de 2-phénoxyéthyle ; (méth)acrylate de lauryle ; (méth)acrylate d'isobornyle ; (méth)acrylate de 2-phénoxyéthyle ; (méth)acrylates de phénol alcoxylé ; (méth)acrylates de nonylphénol alcoxylé ; (méth)acrylate de triméthylolpropaneformal cyclique ; (méth)acrylate de triméthylcyclohexanol ; (méth)acrylate d'éther monométhylrique de diéthylène glycol ; (méth)acrylate d'éther monoéthylrique de diéthylène glycol ; (méth)acrylate d'éther monobutylique de diéthylène glycol ; (méth)acrylate d'éther monoéthylrique de triéthylène glycol ; (méth)acrylate de lauryle éthoxylé ; (méth)acrylates de méthoxy-polyéthylène glycol ; et des combinaisons de ceux-ci.

[0110] Selon un aspect de l'invention, les un ou plusieurs composants réactifs de la composition durcissable qui sont utilisés en combinaison avec l'oligomère fonctionnalisé par (méth)acrylate de la présente invention sont choisis de façon à produire une composition durcissable homogène, c'est-à-dire, une composition durcissable qui est une phase unique (en particulier, une phase unique à 25 °C). Lesdits un ou plusieurs composants réactifs, en particulier un ou plusieurs monomères fonctionnalisés par (méth)acrylate, peuvent également être choisis de façon à produire une composition durcissable qui est liquide à 25 °C. Un ou plusieurs de ces composants réactifs peuvent fonctionner comme diluants réactifs, de façon à diminuer la viscosité de la composition durcissable.

[0111] Stabilisant

[0112] De façon générale, si les compositions durcissables de la présente invention doivent être conservées pendant une longue durée avant d'être utilisées, il sera souhaitable d'inclure un ou plusieurs stabilisants afin de conférer une stabilité à la conservation et une durée de conservation adéquates. Dans le présent contexte, le terme « stabilisant » désigne un composé ou une substance qui retarde ou empêche la réaction ou le durcissement de groupes fonctionnels (méth)acrylate présents dans une composition en l'absence de rayonnement actinique. Cependant, il sera avantageux de sélectionner une quantité et un type de stabilisant tels que la composition peut encore être durcie lorsqu'elle est exposée à un rayonnement actinique (c'est-à-dire que le stabilisant n'empêche pas le durcissement par rayonnement de la composition). Typiquement, des

stabilisants efficaces dans le contexte de la présente invention seront classés en tant que stabilisants aux radicaux libres (c'est-à-dire, des stabilisants qui fonctionnent en inhibant les réactions de radicaux libres).

- [0113] L'un quelconque des stabilisants connus dans la technique associée aux composés fonctionnalisés par (méth)acrylate peut être utilisé dans la présente invention. Les quinones représentent un type de stabilisant particulièrement préféré qui peut être utilisé dans le contexte de la présente invention. Dans le présent contexte, le terme « quinone » comprend à la fois des quinones et des hydroquinones ainsi que des éthers de celles-ci telles que des éthers de monoalkyle, monoaryle, monoaralkyle et bis(hydroxyalkyle) d'hydroquinones. L'éther monométhyle d'hydroquinone est un exemple d'un stabilisant adapté qui peut être utilisé.
- [0114] La concentration de stabilisant dans la composition durcissable variera suivant le stabilisant ou la combinaison de stabilisants particuliers choisis pour utilisation et également suivant le degré de stabilisation souhaité et la susceptibilité des composants dans les compositions durcissables à la dégradation en l'absence de stabilisant. Typiquement, cependant, la composition durcissable est formulée pour comprendre de 50 à 5000 ppm de stabilisant.
- [0115] Photoamorceur
- [0116] Dans certains modes de réalisation de l'invention, les compositions durcissables présentement décrites comprennent au moins un photoamorceur et sont durcissables avec une énergie rayonnante. Un photoamorceur peut être considéré comme un type quelconque de substance qui, lors d'une exposition à un rayonnement (par exemple, un rayonnement actinique), forme des espèces qui amorcent la réaction et le durcissement de substances organiques se polymérisant présentes dans la composition durcissable (comprenant des oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate selon l'invention). Des photoamorceurs adaptés comprennent à la fois des photoamorceurs radicalaires ainsi que des photoamorceurs cationiques et des combinaisons de ceux-ci.
- [0117] Des amorceurs de polymérisation radicalaire sont des substances qui forment des radicaux libres lorsqu'elles sont irradiées. L'utilisation de photoamorceurs radicalaires est particulièrement préférée. Des types non limitatifs de photoamorceurs radicalaires adaptés pour utilisation dans les compositions durcissables de la présente invention comprennent, par exemple, des benzoïnes, éthers de benzoïne, acétophénonnes, benzyle, benzylcétales, anthraquinones, oxydes de phosphine, α -hydroxycétones, phényl-glyoxylates, α -aminocétones, benzophénones, thioxanthonnes, xanthonnes, dérivés d'acridine, dérivés de phénazène, dérivés de quinoxaline et composés de triazine.
- [0118] La quantité de photoamorceur peut être modulée comme cela peut être approprié suivant le(s) photoamorceur(s) choisi(s), les quantités et types d'espèces polymé-

risables présentes dans la composition durcissable, la source de rayonnement et les conditions de rayonnement utilisées, entre autres facteurs. Typiquement, cependant, la quantité de photoamorceur peut être de 0,05 % à 5 %, de préférence 0,1 % à 2 % en poids, sur la base du poids total de la composition durcissable.

[0119] Autres additifs

[0120] Les compositions durcissables de la présente invention peuvent facultativement contenir un ou plusieurs additifs à la place ou en plus des composants mentionnés ci-dessus. De tels additifs comprennent, mais ne sont pas limités à, des antioxydants / photostabilisants, des bloqueurs / absorbeurs de lumière, des inhibiteurs de polymérisation, des agents antimousse, des agents de fluidité ou de nivellement, des colorants, des pigments, des dispersants (agents mouillants, tensioactifs), des additifs glissants, des charges, des agents de transfert de chaîne, des agents thixotropes, des agents matifiants, des modificateurs de résistance aux chocs, des cires ou d'autres additifs divers, y compris l'un quelconque des additifs conventionnellement utilisés dans les techniques des revêtements, des agents d'étanchéité, des adhésifs, du moulage, de l'impression 3D ou des encres.

[0121] Les compositions durcissables de la présente invention peuvent comprendre un ou plusieurs bloqueurs (parfois appelés absorbeurs dans la technique) de lumière, en particulier lorsque la composition durcissable doit être utilisée en tant que résine dans un procédé d'impression tridimensionnelle mettant en œuvre le photodurcissement de la composition durcissable. Le(s) bloqueur(s) de lumière peuvent être de telles substances quelconques connues dans la technique de l'impression tridimensionnelle, comprenant, par exemple, des pigments et colorants non réactifs. Le bloqueur de lumière peut être un bloqueur de lumière visible ou un bloqueur de lumière UV, par exemple. Des exemples de bloqueurs de lumière adaptés comprennent, mais ne sont pas limités à, le dioxyde de titane, le noir de carbone et des absorbeurs de lumière ultraviolette organiques tels que les hydroxybenzophénone, hydroxyphénylbenzotriazole, oxanilide, benzophénone, thioxanthone, hydroxyphényltriazine, Soudan I, bleu de bromothymol, 2,2'-(2,5-thiophènediyl)bis(5-tert-butylbenzoxazole) (commercialisé sous le nom commercial « Benetex OB Plus ») et absorbeurs de lumière ultraviolette à base de benzotriazole.

[0122] La quantité de bloqueur de lumière peut être modulée comme cela peut être souhaité ou approprié pour des applications particulières. De façon générale, si la composition durcissable contient un bloqueur de lumière, celui-ci est présent à une concentration de 0,001 à 10 % en poids sur la base du poids de la composition durcissable.

[0123] Avantageusement, les compositions durcissables de la présente invention peuvent être formulées de façon à être sans solvant, c'est-à-dire, exemptes de substances volatiles non réactives (substances ayant un point d'ébullition à pression atmo-

sphérique de 150 °C ou moins). Par exemple, les compositions durcissables de la présente invention peuvent contenir peu ou pas de solvant non réactif, par exemple, moins de 10 % ou moins de 5 % ou moins de 1 % ou même 0 % de solvant non réactif, sur la base du poids total de la composition durcissable.

[0124] Utilisations pour les oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate de l'invention et les compositions durcissables contenant de tels oligomères contenant un amide fonctionnalisés par (méth)acrylate

[0125] Comme mentionné précédemment, les compositions durcissables selon la présente invention peuvent contenir un ou plusieurs photoamorceurs et peuvent être photodurcissables. Dans certains autres modes de réalisation de l'invention, les compositions durcissables présentement décrites ne comprennent aucun amorceur et sont durcissables (au moins en partie) avec l'énergie d'un faisceau d'électrons. Dans d'autres modes de réalisation, les compositions durcissables présentement décrites comprennent au moins un amorceur radicalaire qui se décompose lorsqu'il est chauffé ou en présence d'un accélérateur et sont durcissables chimiquement (c'est-à-dire, sans nécessiter l'exposition de la composition durcissable à un rayonnement). L'au moins un amorceur radicalaire qui se décompose lorsqu'il est chauffé ou en présence d'un accélérateur peut, par exemple, comprendre un composé de peroxyde ou azoïque. Des peroxydes adaptés dans ce contexte peuvent comprendre un composé quelconque, en particulier un composé organique quelconque, qui contient au moins un fragment peroxy (-O-O-), tel que, par exemple, des peroxydes de dialkyle, diaryle et aryl/alkyle, des hydroperoxydes, des percarbonates, des peresters, des peracides, des peroxydes d'acyle et similaire. L'au moins un accélérateur peut comprendre, par exemple, au moins une amine tertiaire et/ou un ou plusieurs autres agents réducteurs à base de sels contenant des métaux (tels que, par exemple, des sels de carboxylate de métaux de transition tels que le fer, le cobalt, le manganèse, le vanadium et similaire et des combinaisons de ceux-ci). Les accélérateurs peuvent être choisis de façon à favoriser la décomposition de l'amorceur radicalaire à température ambiante pour générer des espèces à radicaux libres actives, de sorte que le durcissement de la composition durcissable est obtenu sans nécessiter le chauffage ou la cuisson de la composition durcissable. Dans d'autres modes de réalisation, aucun accélérateur n'est présent et la composition durcissable est chauffée à une température efficace pour causer la décomposition de l'amorceur radicalaire et pour générer des espèces à radicaux libres qui amorcent le durcissement des un ou plusieurs composés polymérisables présents dans la composition durcissable.

[0126] Avantageusement, les compositions durcissables de la présente invention peuvent être formulées de façon à être sans solvant, c'est-à-dire, exemptes de substances volatiles non réactives (substances ayant un point d'ébullition à pression atmo-

sphérique de 150 °C ou moins). Par exemple, les compositions durcissables de la présente invention peuvent contenir peu ou pas de solvant non réactif, par exemple, moins de 10 % ou moins de 5 % ou moins de 1 % ou même 0 % de solvant non réactif, sur la base du poids total de la composition durcissable. Si des diluants réactifs sont utilisés dans la composition durcissable, ils peuvent être choisis de façon à rendre la viscosité de la composition durcissable suffisamment faible, même sans qu'un solvant soit présent, de sorte que la composition durcissable peut être aisément appliquée à une température d'application adaptée sur une surface d'un substrat de façon à former une couche relativement mince et uniforme.

[0127] Dans des modes de réalisation préférés de l'invention, la composition durcissable est un liquide à 25 °C. Dans différents modes de réalisation de l'invention, les compositions durcissables présentement décrites sont formulées de façon à avoir une viscosité inférieure à 10 000 mPa·s (cP), ou inférieure à 5000 mPa·s (cP), ou inférieure à 4000 mPa·s (cP), ou inférieure à 3000 mPa·s (cP), ou inférieure à 2500 mPa·s (cP), ou inférieure à 2000 mPa·s (cP), ou inférieure à 1500 mPa·s (cP), ou inférieure à 1000 mPa·s (cP) ou même inférieure à 500 mPa·s (cP) telle que mesurée à 25 °C au moyen d'un viscosimètre Brookfield, modèle DV-II, en utilisant une tige 27 (la vitesse de la tige variant typiquement entre 20 et 200 trs/min, suivant la viscosité). Dans des modes de réalisation avantageux de l'invention, la viscosité de la composition durcissable est de 200 à 5000 mPa·s (cP), ou de 200 à 2000 mPa·s (cP), ou de 200 à 1500 mPa·s (cP), ou de 200 à 1000 mPa·s (cP) à 25 °C. Cependant, des viscosités relativement élevées peuvent présenter des performances satisfaisantes dans des applications dans lesquelles la composition durcissable est chauffée au-dessus de 25 °C, par exemple dans des opérations d'impression tridimensionnelle ou similaire qui utilisent des machines comportant des cuves de résine chauffées. Il est même possible de formuler les compositions durcissables de sorte qu'elles soient solides à 25 °C, mais puissent être liquéfiées après chauffage à la température à laquelle elles doivent être traitées pour former des articles durcis utiles.

[0128] Les compositions durcissables présentement décrites peuvent être des compositions qui doivent être soumises à un durcissement au moyen d'une polymérisation radicalaire, d'une polymérisation cationique ou d'autres types de polymérisation. Dans des modes de réalisation particuliers, les compositions durcissables sont photodurcies (c'est-à-dire, durcies par exposition à un rayonnement actinique tel qu'une lumière, en particulier une lumière visible ou UV). Les applications d'utilisation finale pour les compositions durcissables comprennent, mais ne sont pas limitées à, des encres, des revêtements, des adhésifs, des résines de fabrication additive (telles que des résines d'impression 3D), des résines de moulage, des produits d'étanchéité, des composites, des couches antistatiques, des applications électroniques, des matériaux recyclables,

des matériaux intelligents capables de détecter et répondre à des stimuli, et des matériaux biomédicaux.

- [0129] Des compositions durcies préparées à partir de compositions durcissables telles que présentement décrites peuvent être utilisées, par exemple, dans des articles tridimensionnels (l'article tridimensionnel pouvant être essentiellement constitué ou être constitué de la composition durcie), des articles revêtus (dans lesquels un substrat est revêtu avec une ou plusieurs couches de la composition durcie, comprenant des articles encapsulés dans lesquels un substrat est complètement entouré par la composition durcie), des articles stratifiés ou collés (dans lesquels un premier composant de l'article est stratifié ou collé sur un deuxième composant au moyen de la composition durcie), des articles composites ou des articles imprimés (dans lesquels des graphiques ou similaire sont imprimés sur un substrat, tel qu'un substrat contenant du papier, du plastique ou du métal, au moyen de la composition durcie).
- [0130] Le durcissement des compositions durcissables selon la présente invention peut être conduit par un procédé adapté quelconque, tel qu'une polymérisation radicalaire et/ou cationique. Un ou plusieurs amorceurs, tels qu'un amorceur radicalaire (par exemple, un photoamorceur, un amorceur de peroxyde) peuvent être présents dans la composition durcissable. Avant le durcissement, la composition durcissable peut être appliquée sur une surface d'un substrat d'une manière conventionnelle connue quelconque, par exemple, par pulvérisation, enduction à la racle, enduction au rouleau, coulée, enduction sur tambour, immersion, et similaire et des combinaisons de celles-ci. Une application indirecte utilisant un procédé de transfert peut également être utilisée. Un substrat peut être un substrat commercialement adapté, tel qu'un substrat à énergie superficielle élevée ou un substrat à faible énergie superficielle, tel qu'un substrat métallique ou un substrat en plastique, respectivement. Les substrats peuvent comprendre du métal, du papier, du carton, du verre, des thermoplastiques tels que des polyoléfines, le polycarbonate, acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) et des mélanges de ceux-ci, des composites, du bois, du cuir et des combinaisons de ceux-ci. Lorsqu'elle est utilisée en tant qu'adhésif, la composition durcissable peut être placée entre deux substrats, puis durcie, la composition durcie collant ainsi les substrats conjointement pour produire un article collé. Les compositions durcissables selon la présente invention peuvent également être formées ou durcies selon une méthode en vrac (par exemple, la composition durcissable peut être coulée dans un moule adapté, puis durcie).
- [0131] Le durcissement peut être accéléré ou facilité par l'application d'énergie à la composition durcissable, par exemple par chauffage de la composition durcissable et/ou par exposition de la composition durcissable à une source de rayonnement, telle qu'une lumière visible ou UV, un rayonnement infrarouge et/ou un rayonnement de faisceau

d'électrons. Par conséquent, la composition durcie peut être considérée comme le produit de réaction de la composition durcissable, formé par durcissement. Une composition durcissable peut être partiellement durcie par exposition à un rayonnement actinique, un durcissement supplémentaire étant obtenu par chauffage de l'article partiellement durci. Par exemple, un article formé à partir de la composition durcissable (par exemple, un article imprimé en 3D) peut être chauffé à une température de 40 °C à 120 °C pendant une durée de 5 minutes à 12 heures.

- [0132] Une pluralité de couches d'une composition durcissable selon la présente invention peut être appliquée sur une surface d'un substrat ; la pluralité de couches peut être durcie simultanément (par exposition à une dose unique de rayonnement, par exemple) ou bien chaque couche peut être durcie successivement avant l'application d'une couche supplémentaire de la composition durcissable.
- [0133] Les compositions durcissables qui sont présentement décrites peuvent être utilisées en tant que résines dans l'impression tridimensionnelle et d'autres applications de fabrication additive. L'impression tridimensionnelle (3D) est un procédé dans lequel un modèle numérique 3D est fabriqué par accréation de matériau de construction. L'objet imprimé en 3D est créé en utilisant les données de conception assistée par ordinateur (CAO) d'un objet par la construction séquentielle de couches ou tranches bidimensionnelles (2D) qui correspondent à des sections transversales d'objets 3D. La stéréolithographie (SL) est un type de fabrication additive dans lequel une résine liquide est durcie par exposition sélective à un rayonnement pour former chaque couche 2D. Le rayonnement peut être sous la forme d'ondes électromagnétiques ou d'un faisceau d'électrons. La source d'énergie la plus fréquemment appliquée est un rayonnement ultraviolet, visible ou infrarouge.
- [0134] Les compositions durcissables de l'invention présentement décrites peuvent être utilisées en tant que formulations de résine de fabrication additive (par exemple, l'impression 3D), c'est-à-dire des compositions destinées à être utilisées dans la fabrication d'articles tridimensionnels au moyen de techniques de fabrication additive (par exemple, l'impression 3D). De tels articles tridimensionnels peuvent être auto-portants / autosoutenus et peuvent être essentiellement constitués ou être constitués d'une composition selon la présente invention qui a été durcie. L'article tridimensionnel peut également être un composite, comprenant au moins un composant essentiellement constitué ou constitué d'une composition durcie comme mentionné précédemment ainsi qu'au moins un composant supplémentaire constitué d'un ou plusieurs matériaux autres qu'une telle composition durcie (par exemple, un composant métallique ou un composant thermoplastique). Les compositions durcissables de la présente invention sont particulièrement utiles dans l'impression DLP (Digital Light Processing), mais d'autres types de procédés de fabrication additive

(comprenant l'impression tridimensionnelle (3D)) peuvent également être mis en pratique au moyen des compositions durcissables de l'invention (par exemple, SLA, jet d'encre). Les compositions durcissables de la présente invention peuvent être utilisées dans une opération d'impression tridimensionnelle conjointement avec un autre matériau qui fonctionne comme un échafaudage ou un support pour l'article formé à partir de la composition durcissable de la présente invention.

[0135] Par conséquent, les compositions durcissables de la présente invention sont utiles dans la pratique de différents types de techniques de fabrication ou d'impression tridimensionnelles, comprenant des procédés dans lesquels la construction d'un objet tridimensionnel est effectuée par étapes ou couche par couche. Dans de tels procédés, la formation de couches peut être effectuée par solidification (durcissement) de la composition durcissable sous l'effet d'une exposition à un rayonnement, tel qu'une irradiation visible, UV ou une autre irradiation actinique. Par exemple, de nouvelles couches peuvent être formées au niveau de la surface supérieure de l'objet en croissance ou au niveau de la surface inférieure de l'objet en croissance. Les compositions durcissables de la présente invention peuvent également être avantageusement utilisées dans des procédés de production d'objets tridimensionnels par fabrication additive dans lesquels le procédé est conduit en continu. Par exemple, l'objet peut être produit à partir d'une interface liquide. Des procédés adaptés de ce type sont parfois appelés dans la technique procédés « CLIP » (*Continuous Liquid Interface Production* : production (ou impression) à interface (ou interphase) liquide continue). De tels procédés sont décrits, par exemple, dans WO 2014/126830 ; WO 2014/126834 ; WO 2014/126837 ; et Tumbleston et al., « Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects », Science Vol. 347, Numéro 6228, p. 1349-1352 (20 mars 2015), dont la description est présentement incorporée en référence dans son intégralité à toutes fins utiles.

[0136] Lorsqu'une stéréolithographie est conduite au-dessus d'une fenêtre de construction perméable à l'oxygène, la production d'un article au moyen d'une composition durcissable selon la présente invention peut être mise en œuvre dans une procédure CLIP en créant une « zone morte » contenant de l'oxygène qui est une couche mince non durcie de la composition durcissable entre la fenêtre et la surface de l'article durci pendant sa production. Dans un tel procédé, une composition durcissable est utilisée dans laquelle le durcissement (la polymérisation) est inhibé par la présence d'oxygène moléculaire ; une telle inhibition est typiquement observée, par exemple, dans des compositions durcissables qui peuvent être durcies par des mécanismes radicalaires. L'épaisseur de la zone morte qui est souhaitée peut être maintenue en sélectionnant différents paramètres de commande tels que le flux de photons et les propriétés optiques et de durcissement de la composition durcissable. Le procédé CLIP est

conduit en projetant une séquence continue d'images de rayonnement actinique (par exemple, UV) (qui peuvent être générées par une unité d'imagerie de traitement numérique de la lumière, par exemple) à travers une fenêtre perméable à l'oxygène, transparente au rayonnement actinique (par exemple, UV) au-dessous d'un bain de la composition durcissable maintenue sous forme liquide. Une interface liquide au-dessous de l'article en cours d'avancement (croissance) est maintenue par la zone morte créée au-dessus de la fenêtre. L'article en cours de durcissement est extrait en continu du bain de composition durcissable au-dessus de la zone morte, qui peut être réapprovisionnée par introduction dans le bain de quantités supplémentaires de la composition durcissable pour compenser les quantités de composition durcissable étant durcies et incorporées dans l'article en croissance.

[0137] Aspects de l'invention

[0138] Des modes de réalisation illustratifs, non limitatifs, de la présente invention peuvent être résumés comme suit :

[0139] Aspect 1 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate soit :

i.) comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et est substitué par au moins un groupe fonctionnel (méth)acrylate ; ou

ii.) a une structure (IIa) ou une structure (IIb) ou une structure (IIb') :

$A^1-[O(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CH_2)_aO]_x-A^2$ (IIa) ;

$A^1-[O(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CHR^1)_aO]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-N(R^5)-R^6-N(R^5)C(=O)-R^4-C(=O)-[O(CHR^1)_aC(=O)]_y-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CHR^1)_aO]_z-A^2$ (IIb) ;

$A^1-[N(H)(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(H)-R^3-N(H)-[C(=O)(CHR^1)_aNH]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-N(R^5)-R^6-N(H)C(=O)-R^4-C(=O)-[O(CHR^1)_aC(=O)]_y-N(H)-R^3-N(H)-[C(=O)(CHR^1)_aNH]_z-A^2$ (IIb') ;

dans lesquelles A^1 et A^2 sont identiques ou différents et sont des fragments contenant (méth)acryloyle, a est un entier de 2 à 5, w , x , y et z sont identiques ou différents et sont chacun un entier de 1 ou plus, R^1 , R^2 et R^5 sont identiques ou différents et sont chacun H ou un groupe alkyle, et R^3 , R^4 et R^6 sont identiques ou différents et sont chacun un fragment organique divalent.

[0140] Aspect 2 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'aspect 1, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc de polyamide comprend au moins un bloc de polyamide choisi dans le groupe constitué de blocs de polyamide 6,6 ; blocs de polyamide 6,10 ; blocs de polyamide 10,10 ; blocs de polyamide 6,12 ; blocs de polyamide 4,6 ; blocs de polyamide 6 ; blocs de polyamide 11 ; et blocs de polyamide 12.

- [0141] Aspect 3 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'aspect 1 ou l'aspect 2, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et chaque bloc de polyamide a un poids moléculaire moyen en nombre de 500 daltons à 75 000 daltons.
- [0142] Aspect 4 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 3, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins deux blocs de polyamide et au moins un bloc non-polyamide.
- [0143] Aspect 5 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 4, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc non-polyamide est choisi dans le groupe constitué de blocs de polyéther, blocs de polyester, blocs de polyéther-ester, blocs de polycarbonate, blocs de polydiène et blocs de polyorganosiloxane.
- [0144] Aspect 6 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 5, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc non-polyamide est choisi dans le groupe constitué de blocs de polyéthylène glycol, blocs de polypropylène glycol, blocs de polytétraméthylène glycol, blocs de polydiméthylsiloxane et blocs de bisphénol A éthoxylé.
- [0145] Aspect 7 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 6, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et chaque bloc non-polyamide a un poids moléculaire moyen en nombre de 1 000 daltons à 75 000 daltons.
- [0146] Aspect 8 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 7, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et chaque groupe (méth)acrylate est substitué à une position terminale d'un segment de copolymère séquencé constitué d'au moins un bloc de polyamide et d'au moins un bloc non-polyamide.
- [0147] Aspect 9 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'aspect 8, dans lequel le segment de copolymère séquencé a la structure $-(A-B)_m-$ ou $-(A-B)_n-A-$ dans laquelle chacun de m et n est un entier d'au moins 1, A est un bloc de polyamide, et B est un bloc non-polyamide.
- [0148] Aspect 10 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'aspect 8, dans lequel le segment de copolymère séquencé a la structure $-A-B-A-$ dans

laquelle A est un bloc de polyamide et B est un bloc non-polyamide.

- [0149] Aspect 11 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 10, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et au moins un bloc non-polyamide est un bloc de polyéther substitué par une pluralité de groupes (méth)acrylate.
- [0150] Aspect 12 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 11, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc de polyamide a une température de transition vitreuse de 30 °C ou plus et l'au moins un bloc non-polyamide a une température de transition vitreuse de 0 °C ou moins.
- [0151] Aspect 13 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 12, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate est substitué par au moins deux groupes (méth)acrylate.
- [0152] Aspect 14 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 13, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate est substitué par au moins un fragment contenant un groupe (méth)acrylate ayant la structure (I) :
- $$-N[CH_2CH_2C(=O)OCH_2CH(OH)CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2]_2 \text{ (I)}.$$
- [0153] Aspect 15 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 15, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a un poids moléculaire moyen en nombre de 2 000 daltons à 100 000 daltons.
- [0154] Aspect 16 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 15, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate est :
- (A) un produit de réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyano ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ;

anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate constitués d'au moins un groupe acrylate et d'au moins un groupe méthacrylate ;
 (B) un produit de réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle ; ou
 (C) un lactame polymérisé de façon anionique coiffé avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.

[0155] Aspect 17 : Procédé de fabrication d'un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16, dans lequel l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide, le procédé comprenant :

(A) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate ;

(B) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle ; ou

(C) le coiffage terminal d'un lactame polymérisé de façon anionique coiffé avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.

[0156] Aspect 18 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) ou (IIb) et R^1 , R^2 et R^5 sont chacun H.

[0157] Aspect 19 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16 ou 18, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) et $w + x = 2$ à 10 ou a une structure (IIb) et $w + x + y + z = 4$ à 20.

[0158] Aspect 20 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16, 18 ou 19, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) ou (IIb), R^3 est $-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$, dans lequel Ar est un groupe aromatique ou $-\text{Cyclohexyl}-\text{CH}_2-\text{Cyclohexyl}-$, où Cyclohexyl est un fragment cyclohexyle divalent, qui peut être substitué ou non substitué.

[0159] Aspect 21 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16 ou 18 à 20, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) ou une structure (IIb) et A^1 et A^2

sont choisis dans le groupe constitué de

$-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$; $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^8-\text{NHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^9)\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{10})=\text{CH}_2$; et $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-\text{R}^{11}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{12})=\text{CH}_2$, dans lequel R^7 , R^9 , R^{10} et R^{12} sont indépendamment H ou méthyle, et R^8 et R^{11} sont, chacun indépendamment, un fragment organique divalent.

- [0160] Aspect 22 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16 ou 18 à 21, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) et est un produit de réaction d'une lactone et d'une diamine qui est fonctionnalisée avec des groupes (méth)acrylate.
- [0161] Aspect 23 : Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16 ou 18 à 22, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) et est obtenu par addition par ouverture de cycle d'une lactone en diamine pour obtenir un oligomère contenant un amide ayant des groupes terminaux hydroxyle et réaction des groupes terminaux hydroxyle pour introduire des groupes fonctionnels (méth)acrylate.
- [0162] Aspect 24 : Composition durcissable constituée d'au moins un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'un quelconque des aspects 1 à 16 ou 18 à 23 et au moins un composant supplémentaire.
- [0163] Aspect 25 : Composition durcissable selon l'aspect 24, dans laquelle l'au moins un composant supplémentaire comprend au moins un composé fonctionnalisé par (méth)acrylate en plus de l'au moins un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate.
- [0164] Aspect 26 : Composition durcissable selon l'aspect 24 ou l'aspect 25, dans laquelle l'au moins un composant supplémentaire comprend au moins un photoamorceur.
- [0165] Aspect 27 : Composition durcissable selon l'un quelconque des aspects 24 à 26, la composition durcissable étant choisie dans le groupe constitué d'adhésifs, produits d'étanchéité, revêtements, résines pour impression tridimensionnelle et fabrication additive, encres et résines de moulage.
- [0166] Aspect 28 : Procédé de fabrication d'un matériau polymère durci, le procédé comprenant le durcissement de la composition durcissable selon l'un quelconque des aspects 24 à 27 au moyen d'un rayonnement actinique.
- [0167] Aspect 29 : Matériau polymère durci obtenu selon l'aspect 28.
- [0168] Aspect 30 : Procédé de fabrication d'un article tridimensionnel par fabrication additive, comprenant l'utilisation de la composition durcissable selon l'un quelconque des aspects 24 à 27 pour fabriquer l'article tridimensionnel.
- [0169] Dans cette spécification, des modes de réalisation ont été décrits de façon à permettre qu'une spécification claire et concise soit établie, mais il est attendu et il apparaîtra que

des modes de réalisation peuvent être combinés de différentes façons ou séparés sans s'écarter de l'invention. Par exemple, il apparaîtra que toutes les caractéristiques préférées présentement décrites sont applicables à tous les aspects de l'invention présentement décrite.

[0170] Dans certains modes de réalisation, la présente invention peut être considérée comme excluant tout élément ou étape de procédé qui n'affecte pas matériellement les caractéristiques de base et nouvelles des compositions et procédés présentement décrits. De plus, dans certains modes de réalisation, l'invention peut être considérée comme excluant tout élément ou étape de procédé non spécifié présentement.

[0171] Bien que l'invention soit illustrée et décrite présentement en référence à des modes de réalisation spécifiques, l'invention n'est pas destinée à être limitée aux détails présentés. Au lieu de cela, différentes modifications peuvent être apportées aux détails dans la portée et l'étendue d'équivalents des revendications et sans s'écarter de l'invention.

[0172] Exemples

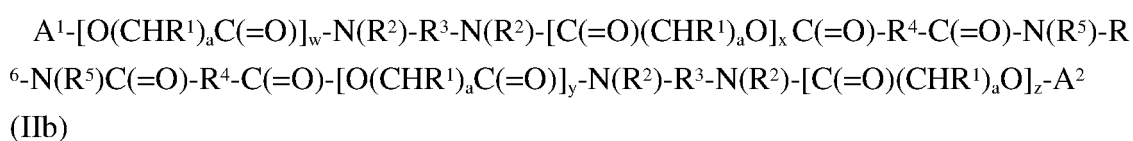
[0173] Exemple 1 : Synthèse d'un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B

[0174] Une cuve en résine équipée d'une entrée de gaz d'azote, d'un agitateur mécanique, d'un thermocouple et d'un entonnoir d'ajout est chargée avec de la ϵ -caprolactone (342,42 g) et chauffée au moyen d'un chauffe-ballon à 135-140 °C sous azote avec agitation. Pendant que la caprolactone est chauffée, 210,36 g de méthylène-bis(4-aminocyclohexane) sont préchauffés à 60 °C dans un four et chargés dans l'entonnoir d'ajout. Une fois que la température cible est atteinte, la diamine est chargée dans la caprolactone en une durée de 60 minutes. On laisse la réaction se produire sous agitation jusqu'à ce que la totalité de la caprolactone libre soit consommée comme déterminé par CCM ou CLHP. Le produit oligo(ester-amide) diol est transféré dans un bocal en verre et laissé à refroidir à température ambiante, où il forme des cristaux incolores à légèrement jaunes.

[0175] Séparément, un ballon de 1,5 L équipé de manière analogue à la cuve en résine ci-dessus, mais avec l'ajout d'un condenseur à reflux, est chargé avec 150 g de diméthylacétamide et 50 g d'anhydride succinique et l'agitateur et l'écoulement d'azote sont activés. De la polyétheramine Jeffamine® EDR-148 (37 g) est chargée dans l'entonnoir d'ajout et ajoutée à la solution d'anhydride agitée en une durée d'une heure ; à la fin de l'ajout, le mélange est chauffé à 90 °C au moyen d'un chauffe-ballon et on laisse le mélange réagir pendant 4 heures. Après 4 heures de réaction, le mélange est analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer la consommation de la matière première Jeffamine® EDR-148. Une fois que la matière première Jeffamine® EDR-148 n'est plus observable par chromatographie en phase gazeuse, le

N,N-diméthylacétamide est éliminé par distillation sous pression réduite (environ 50 mmHg, température du chauffe-ballon 125-130 °C) et le diacide amique obtenu ainsi est remis en suspension dans 650 g de toluène. La portion entière d'oligo(ester-amide)diol préparée ci-dessus est ajoutée à la suspension de diacide amique dans le toluène et 20 g d'acide phénylborique sont ajoutés. L'entonnoir d'ajout est remplacé par un tube latéral de type Dean-Stark et le mélange est chauffé à reflux sous azote jusqu'à ce que l'indice d'hydroxyle du mélange de réaction neutralisé soit dans la plage de 76,5 à 82,5 mg KOH/g. Une fois que cette valeur est atteinte, le mélange de réaction est refroidi à température ambiante, transféré dans une fiole de lavage de 2 L équipée d'un agitateur mécanique, d'un thermocouple et d'un chauffe-ballon, et neutralisé avec 98 g d'hydroxyde de sodium aqueux à 20 % ; le mélange est maintenu à 50 °C pour permettre aux couches aqueuse et organique de se séparer. La couche aqueuse est rejetée. Finalement, la solution dans le toluène d'oligo(ester-amide) obtenue ainsi est transférée dans un ballon de 1 L équipé d'un agitateur mécanique, d'une conduite de pulvérisation d'air et d'un thermocouple. À cette solution sont ajoutés 2,0 g de MEHQ, 53 g de chlorure de méthacryloyle, et 52 g de triéthylamine. Ce mélange est agité à température ambiante pendant 60 minutes et est ensuite chauffé à reflux pendant 2 à 2,5 heures avec pulvérisation d'air. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, filtré à travers des filtres de 50 microns pour éliminer les précipités, et lavé avec de l'hydroxyde de sodium aqueux à 25 %. Le produit est réinhibé en utilisant 0,70 g de BHT et le toluène est éliminé par distillation avec pulvérisation d'air sous pression réduite, pour obtenir l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B sous la forme d'un solide cristallin.

[0176] En particulier, le produit obtenu ainsi contient un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B correspondant à la structure (IIb) :



dans laquelle chaque A^1 = méthacryloyle, c'est-à-dire, $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$; chaque $a = 5$; chaque $R^1 = H$; chaque $R^2 = H$; chaque $R^3 = -Cyclohexyl-CH_2-Cyclohexyl-$, où Cyclohexyl = un fragment cyclohexyle non substitué ; chaque $R^4 = -CH_2CH_2-$; chaque $R^5 = H$;

et $R^6 = -CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$. Dans cet exemple, les valeurs approximatives de w , x , y , et z sont : $w = x = z =$ environ 1,5, $y = 1$

[0177] Exemple théorique 2 : Synthèse d'un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A

[0178] Un échantillon de α,ω -diamino polyamide 12-*bloc*-poly(oxyde de tétraméthylène)-*bloc*-polyamide 12 est dissous dans du tétrahydrofurane à température ambiante et

deux équivalents de méthanesulfonate de méthyle sont ajoutés lentement, sans laisser la température augmenter au-dessus de 35 °C. Une fois que cela est terminé, la solution de α,ω -(N-méthylamino) polyamide 12-*bloc*-poly(tétraméthylène oxyde)-*bloc* - polyamide 12 obtenue est traitée avec deux équivalents de diacrylate d'hexane-1,6-diyle. Une fois que la réaction est complète comme déterminé par la consommation de diacrylate d'hexane-1,6-diyle, du toluène est ajouté à la solution et le tétrahydrofurane est éliminé sous vide avec agitation douce. La solution dans le toluène du α,ω -(N-méthyl-N-(1-acryloxy-6-propionate-hexanediyl)-polyamide 12-*bloc* -poly(oxyde de tétraméthylène)-*bloc*-polyamide 12 souhaité est neutralisée par lavage avec 10 % m/m (sur la base du poids de la solution de toluène) de NaOH aqueux à 25 % et la couche aqueuse est rejetée. Du BHT est ajouté pour obtenir une teneur totale en inhibiteur de 1000 ppm sur la base du poids d'oligomère, et le toluène est éliminé à 50 mmHg/80 °C (température/pression cibles nominales) avec pulvérisation d'air pour obtenir un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type A.

[0179] Exemple 3 : Synthèse d'un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B

[0180] Une cuve en résine de 1000 ml équipée d'un agitateur mécanique, d'une conduite de pulvérisation d'air sec, d'un thermocouple et d'un chauffe-ballon est chargée avec 188,18 g de diisocyanate de m-xylylène, 0,05 g de Reaxis® C716 (catalyseur d'uréthane de Reaxis), et 750 mg de BHT et chauffée à 60 °C. 276,40 g de l'oligo(ester-amide)diol décrit dans l'exemple 1 sont fondus à 100 °C et chargés dans la cuve sous agitation vigoureuse à un taux nécessaire pour maintenir la réaction exothermique afin d'élever la température à 90-100 °C. À la fin de l'ajout, le réacteur est refroidi à 85 °C et 65,10 g de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle sont ajoutés en 60 minutes et on laisse réagir jusqu'à ce que les groupes NCO résiduels soient < 1000 ppm comme déterminé par FT-IR.

[0181] Exemple théorique 4 : Synthèse d'un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate de type B

[0182] Un ballon de 1000 ml équipé d'un agitateur mécanique, d'une conduite de pulvérisation de gaz sec, d'un thermocouple, d'un chauffe-ballon, d'un condenseur à reflux, et d'un entonnoir d'ajout est chargé avec 174,20 g du diacide amique de l'exemple 1 et 250 g de N,N-diméthylacrylamide. On applique au réacteur une pulvérisation avec un flux d'air sec et l'agitateur est réglé entre 150 et 250 trs/min. Le mélange de réaction est chauffé à 45 °C et 130,62 g de diisocyanate de toluène (TDI, mélange d'isomères) sont ajoutés par l'intermédiaire de l'entonnoir d'ajout en une durée de 45 minutes. Une fois que la réaction est complète (comme déterminé par surveillance FT-IR de la bande isocyanate à environ 2250 cm⁻¹), 300 mg de 4-méthoxyphénol sont ajoutés au mélange. Une fois que le mélange est réhomogénéisé, 65,10 g de méthacrylate de

2-hydroxyéthyle (HEMA) sont ajoutés en 60 minutes et on laisse réagir jusqu'à ce que les groupes NCO résiduels soient < 1000 ppm comme déterminé par FT-IR. Le mélange est ensuite évacué et utilisé en tant que résine liquide. Le α,ω -(méthacryoxyléthyl)oligo(amide) solide peut être récupéré par élimination du N,N-diméthacrylamide sous pression réduite avec une pulvérisation d'air (environ 125 mmHg à 65 °C).

Revendications

[Revendication 1]

Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate soit :
i.) comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et est substitué par au moins un groupe fonctionnel (méth)acrylate, de préférence au moins deux groupes fonctionnels (méth)acrylate ; soit

ii.) a une structure (IIa) ou une structure (IIb) ou une structure (IIb') :

$A^1-[O(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CH_2)_aO]_x-A^2$ (IIa) ; ou
 $A^1-[O(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CHR^1)_aO]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-N(R^5)-R^6-N(R^5)C(=O)-R^4-C(=O)-[O(CHR^1)_aC(=O)]_y-N(R^2)-R^3-N(R^2)-[C(=O)(CHR^1)_aO]_z-A^2$ (IIb) ;

$A^1-[N(H)(CHR^1)_aC(=O)]_w-N(H)-R^3-N(H)-[C(=O)(CHR^1)_aNH]_x-C(=O)-R^4-C(=O)-N(R^5)-R^6-N(H)C(=O)-R^4-C(=O)-[O(CHR^1)_aC(=O)]_y-N(H)-R^3-N(H)-[C(=O)(CHR^1)_aNH]_z-A^2$ (IIb') ;

dans lesquelles A^1 et A^2 sont identiques ou différents et sont des fragments contenant (méth)acryloyle, a est un entier de 2 à 5, w , x , y et z sont identiques ou différents et sont chacun un entier de 1 ou plus, R^1 , R^2 et R^5 sont identiques ou différents et sont chacun H ou un groupe alkyle, et R^3 , R^4 et R^6 sont identiques ou différents et sont chacun un fragment organique divalent.

[Revendication 2]

Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la revendication 1, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide, de préférence au moins deux blocs de polyamide, et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc de polyamide comprend au moins un bloc de polyamide choisi dans le groupe constitué de blocs de polyamide 6,6 ; blocs de polyamide 6,10 ; blocs de polyamide 10,10 ; blocs de polyamide 6,12 ; blocs de polyamide 4,6 ; blocs de polyamide 6 ; blocs de polyamide 11 ; et blocs de polyamide 12, dans lequel chaque bloc de polyamide a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre de 500 daltons à 75 000 daltons et chaque bloc non-polyamide a de préférence un poids moléculaire moyen en nombre de 1 000 daltons à 75 000 daltons.

[Revendication 3]

Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la revendication 1 ou 2, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide

et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc non-polyamide est choisi dans le groupe constitué de blocs de polyéther, blocs de polyester, blocs de polyéther-ester, blocs de polycarbonate, blocs de polydiène et blocs de polyorganosiloxane.

- [Revendication 4] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la revendication 1 ou 2, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc non-polyamide est choisi dans le groupe constitué de blocs de polyéthylène glycol, blocs de polypropylène glycol, blocs de polytétraméthylène glycol, blocs de polydiméthylsiloxane et blocs de bisphénol A éthoxylé.
- [Revendication 5] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et chaque groupe (méth)acrylate est substitué à une position terminale d'un segment de copolymère séquencé constitué d'au moins un bloc de polyamide et d'au moins un bloc non-polyamide.
- [Revendication 6] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la revendication 5, dans lequel le segment de copolymère séquencé a soit : (i) la structure $-(A-B)_m-$ ou $-(A-B)_n-A-$ dans laquelle chacun de m et n est un entier d'au moins 1, A est un bloc de polyamide, et B est un bloc non-polyamide ou (ii) la structure $-A-B-A-$ dans laquelle A est un bloc de polyamide et B est un bloc non-polyamide.
- [Revendication 7] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'au moins un bloc de polyamide a une température de transition vitreuse de 30 °C ou plus et l'au moins un bloc non-polyamide a une température de transition vitreuse de 0 °C ou moins.
- [Revendication 8] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate est substitué par au moins un fragment contenant un groupe (méth)acrylate ayant la structure (I) :
- $$-N[CH_2CH_2C(=O)OCH_2CH(OH)CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2]_2 \text{ (I)}.$$

- [Revendication 9] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate est :
- (A) un produit de réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate constitués d'au moins un groupe acrylate et d'au moins un groupe méthacrylate ;
 - (B) un produit de réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle ; ou
 - (C) un lactame polymérisé de façon anionique coiffé avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.
- [Revendication 10] Procédé de fabrication d'un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate comprend au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide, le procédé comprenant :
- (A) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par amine ou hydroxyle comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un réactif de fonctionnalisation de (méth)acrylate choisi dans le groupe constitué des (méth)acrylates fonctionnalisés par isocyno ; (méth)acrylates fonctionnalisés par époxy ; halogénures de (méth)acryloyle ; acide (méth)acrylique ; anhydride (méth)acrylique ; et composés fonctionnalisés par poly(méth)acrylate ;
 - (B) la réaction de a) un copolymère séquencé fonctionnalisé par isocyno comprenant au moins un bloc de polyamide et au moins un bloc non-polyamide et b) un (méth)acrylate fonctionnalisé par hydroxyle ; ou
 - (C) le coiffage terminal d'un lactame polymérisé de façon anionique

- coiffé avec au moins un époxyde comprenant au moins un monomère (méth)acrylique à fonction époxy.
- [Revendication 11] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la revendication 1, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) ou (IIb) et R^1 , R^2 et R^5 sont chacun H.
- [Revendication 12] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon la revendication 1 ou 11, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) et $w + x = 2$ à 10 ou a une structure (IIb) et $w + x + y + z = 4$ à 20.
- [Revendication 13] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1, 11 et 12, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) ou (IIb), R^3 est $-\text{CH}_2\text{-Ar-CH}_2-$, dans lequel Ar est un groupe aromatique ou $-\text{cyclohexyl-CH}_2\text{-cyclohexyl-}$, où cyclohexyle est un fragment cyclohexyle divalent, qui peut être substitué ou non substitué.
- [Revendication 14] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1, 11 à 13, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) ou une structure (IIb) et A^1 et A^2 sont choisis dans le groupe constitué de $-\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^7)=\text{CH}_2$; $-\text{C}(=\text{O})\text{NH-R}^8\text{-NHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{R}^9)\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{10})=\text{CH}_2$; et $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O-R}^{11}$ - $\text{O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{12})=\text{CH}_2$, dans lequel R^7 , R^9 , R^{10} et R^{12} sont indépendamment H ou méthyle, et R^8 et R^{11} sont, chacun indépendamment, un fragment organique divalent.
- [Revendication 15] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 14, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) et est un produit de réaction d'une lactone et d'une diamine qui est fonctionnalisée avec des groupes (méth)acrylate.
- [Revendication 16] Oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 et 11 à 14, où l'oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate a une structure (IIa) et est obtenu par addition par ouverture de cycle d'une lactone en diamine pour obtenir un oligomère contenant un amide ayant des groupes terminaux hydroxyle et réaction des groupes terminaux hydroxyle pour introduire des groupes fonctionnels (méth)acrylate.

- [Revendication 17] Composition durcissable constituée d'au moins un oligomère contenant un amide fonctionnalisé par (méth)acrylate selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et 11 à 16 et au moins un composant supplémentaire, en particulier au moins un composé fonctionnalisé par (méth)acrylate et, facultativement, un photoamorceur.
- [Revendication 18] Composition durcissable selon la revendication 17, la composition durcissable étant choisie dans le groupe constitué d'adhésifs, produits d'étanchéité, revêtements, résines pour impression tridimensionnelle et fabrication additive, encres et résines de moulage.
- [Revendication 19] Procédé de fabrication d'un matériau polymère durci, le procédé comprenant le durcissement de la composition durcissable selon la revendication 17 ou 18 au moyen d'un rayonnement actinique.
- [Revendication 20] Procédé de fabrication d'un article tridimensionnel par fabrication additive, comprenant l'utilisation de la composition durcissable selon la revendication 17 ou 18 pour fabriquer l'article tridimensionnel.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 883235
FR 2006892

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X,D	US 9 187 656 B2 (HERLIHY SHAUN LAWRENCE [GB]; MAYERS SEAN PHILIP FRANCIS [GB] ET AL.) 17 novembre 2015 (2015-11-17)	1,3-6,9, 10,17-20	C08G69/44 C08G69/40 C08G63/685
Y	* revendications * * exemples * * colonne 2, ligne 34 - ligne 43 *	8,11-16	C08G81/02 C08L77/12 C09D177/12 C09J177/12
X	WO 03/010253 A1 (UCB SA [BE]; MOENS LUC [BE]; BUYSSENS KRIS [BE]; MAETENS DANIEL [BE]) 6 février 2003 (2003-02-06)	1,3-5, 17-19	C09D11/10 B33Y70/00 B33Y10/00
Y	* revendications 1, 9, 11, 18, 20, 21 * * page 5, ligne 5 - ligne 33 *	8,11-16	
X	JP H01 131548 A (TORAY INDUSTRIES) 24 mai 1989 (1989-05-24) * exemples *	1-5,7, 17-19	
Y	FR 2 039 126 A1 (PPG INDUSTRIES INC) 15 janvier 1971 (1971-01-15) * revendications *	8,11-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08G C09D C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
6 avril 2021		Mader, Margarita	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2006892 FA 883235**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-04-2021**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 9187656	B2	17-11-2015	CA 2761587 A1 18-11-2010
			EP 2430104 A1 21-03-2012
			US 2012076994 A1 29-03-2012
			WO 2010130996 A1 18-11-2010
			ZA 201108154 B 25-07-2012
-----	-----	-----	-----
WO 03010253	A1	06-02-2003	TW 593592 B 21-06-2004
			WO 03010253 A1 06-02-2003
-----	-----	-----	-----
JP H01131548	A	24-05-1989	AUCUN
-----	-----	-----	-----
FR 2039126	A1	15-01-1971	AUCUN
-----	-----	-----	-----