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

(19) **Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle**
Bureau international

(43) **Date de la publication internationale**
08 juillet 2021 (08.07.2021)

WIPO | PCT

(10) **Numéro de publication internationale**
WO 2021/136721 A1

(51) **Classification internationale des brevets :**
B33Y 70/00 (2020.01) ***C08F 220/28*** (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01) ***C08F 222/10*** (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) ***B29C 64/10*** (2017.01)

(21) **Numéro de la demande internationale :**
PCT/EP2020/087606

(22) **Date de dépôt international :**
22 décembre 2020 (22.12.2020)

(25) **Langue de dépôt :** français

(26) **Langue de publication :** français

(30) **Données relatives à la priorité :**
FR1915759 31 décembre 2019 (31.12.2019) FR

(71) **Déposant : ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) **Inventeurs : DUQUENNE, Christophe** ; ARKEMA FRANCE, Parc Technologique ALATA, Rue Jacques Taffanel, 60550 VERNEUIL EN HALATTE (FR). **DEMOULIN, Kevin** ; ARKEMA FRANCE, Parc Technologique ALATA, Rue Jacques Taffanel, 60550 VERNEUIL EN HALATTE (FR).

(74) **Mandataire : ARKEMA PATENT** ; ARKEMA FRANCE, DRD DPI, 420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES cedex (FR).

(81) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

WO 2021/136721 A1

(54) Title: CROSSLINKABLE COMPOSITION COMPRISING A MONO(METH)ACRYLATE HAVING A 1,3 DIOXOLANE RING

(54) Titre : COMPOSITION RÉTICULABLE COMPRENANT UN MONO(MÉTH)ACRYLATE AYANT UN CYCLE 1,3-DIOXOLANE

(57) Abstract: The present invention relates to a crosslinkable composition comprising a mono(meth)acrylate comprising a 1,3-dioxolane ring, another mono(meth)acrylate and a (meth)acrylated oligomer. The invention also relates to a method for producing a crosslinked product, in particular a 3D object, using said composition, and the use of this composition to obtain an ink, a coating, a sealant, an adhesive, a molded material, an inking plate or a 3D object. The invention further relates to the use of a mono(meth)acrylate having a 1,3-dioxolane ring in a composition for 3D printing.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition réticulable comprenant un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane, un autre mono(méth)acrylate ainsi qu'un oligomère (méth)acrylé. L'invention concerne également un procédé pour la fabrication d'un produit réticulé, notamment d'un objet 3D, à partir de cette composition ainsi que l'utilisation de cette composition pour l'obtention d'une encre, d'un revêtement, d'un mastic, d'un adhésif, d'un matériau moulé, d'une plaque encreuse ou d'un objet 3D. L'invention se rapporte en outre à l'utilisation d'un mono(méth)acrylate ayant un cycle 1,3- dioxolane dans une composition pour l'impression 3D.

Composition réticulable comprenant un mono(méth)acrylate ayant un cycle 1,3-dioxolane

Domaine technique

La présente invention concerne une composition réticulable comprenant un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane, un autre mono(méth)acrylate ainsi qu'un oligomère (méth)acrylé. L'invention concerne également un procédé pour la fabrication d'un produit réticulé, notamment d'un objet 3D, à partir de cette composition ainsi que l'utilisation de cette composition pour l'obtention d'une encre, d'un revêtement, d'un mastic, d'un adhésif, d'un matériau moulé, d'une plaque encreuse ou d'un objet 3D. L'invention se rapporte en outre à l'utilisation d'un mono(méth)acrylate ayant un cycle 1,3-dioxolane dans une composition pour l'impression 3D.

Technique antérieure

Les compositions réticulables, notamment les compositions réticulables par rayonnement, sont couramment utilisées pour obtenir des encres, des revêtements ainsi que des objets 3D. Selon les applications visées, les compositions doivent présenter des propriétés avantageuses en termes de viscosité, dureté, résistance à la rupture et/ou élasticité.

Il est bien connu que l'introduction de mono(méth)acrylates dans une composition réticulable permet de diminuer la viscosité de la composition sans ajout de solvant. Lors de la réticulation, ces diluants réagissent avec les autres composés polymérisables mais ne participent pas à l'établissement de nœuds de réticulation dans le système. Ainsi leur incorporation peut nuire aux propriétés mécaniques du produit obtenu.

Il convient donc de choisir avec soin les monomères mono(méth)acrylates qui seront ajoutés dans des compositions réticulables.

Après de nombreuses recherches, la Demanderesse a sélectionné un monomère mono(méth)acrylate particulier, à savoir un mono(méth)acrylate ayant un cycle 1,3-dioxolane, pour ses propriétés équilibrées. Ce monomère, lorsqu'il est associé à un autre mono(méth)acrylate et à un oligomère (méth)acrylé, dans des proportions spécifiques, permet d'obtenir des compositions réticulables présentant des propriétés intéressantes en termes de viscosité, dureté, résistance à la rupture et/ou élasticité. Ces compositions sont notamment utiles pour l'obtention d'une encre, d'un revêtement, d'un mastic, d'un adhésif, d'une plaque encreuse ou d'un matériau moulé. De manière avantageuse, les compositions réticulables peuvent être utilisées dans l'impression 3D.

Certaines techniques d'impression 3D font subir à l'objet imprimé des déformations importantes. C'est notamment le cas pour les procédés en cuve lorsque la plateforme mobile s'élève progressivement (procédé « bottom-up »). En effet, les couches successives de l'objet sont soumises à des forces d'adhésion qu'il faut rompre au moment de relever l'objet en construction pour passer à la couche suivante, notamment l'effet ventouse entre la couche imprimée et le fond de la cuve. En particulier, pour les résines destinées à produire des objets souples et/ou élastomériques, qui sont par définition plus sensibles aux forces de déformation, cet effet ventouse entre la couche imprimée et le fond de la cuve peut détruire la couche nouvellement formée qui reste fragile. On observe des objets qui sont creusés en leur centre. Il est nécessaire d'améliorer cet aspect soit en renforçant la cohésion des couches soit en diminuant l'affinité de la résine polymérisée avec le matériau de fond de cuve.

En faisant varier le caractère mou/dur et/ou hydrophile/hydrophobe du mono(méth)acrylate qui est combiné avec le mono(méth)acrylate ayant un cycle 1,3-dioxolane, il est possible d'utiliser la composition réticulable dans la plupart des techniques d'impression 3D, notamment les impressions en cuve ou les impressions par jet d'encre, afin d'obtenir des objets 3D présentant des propriétés mécaniques avantageuses. Il est notamment possible d'obtenir des objets 3D souples et/ou élastomériques.

Résumé de l'invention

L'invention a ainsi pour objet une composition comprenant :

a) 5 à moins de 50%, en particulier 10 à 40%, plus particulièrement 15 à 30%, d'un composant A) qui est un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane ;

b) 10 à 75%, en particulier 15 à 70%, plus particulièrement 20 à 60%, d'un composant B) qui est un mono(méth)acrylate distinct de A) ;

c) 0 à moins de 45%, en particulier 1 à 40%, plus particulièrement 2 à 20%, d'un composant C) qui est un di(méth)acrylate ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 650 g/mol ;

d) 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, d'un composant D) qui est un tri(méth)acrylate ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 600 g/mol ;

e) 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, d'un composant E) qui est un tétra(méth)acrylate ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 600 g/mol ;

f) 5 à 80%, en particulier 8 à 55%, plus particulièrement 15 à 40%, d'un composant F) qui est un oligomère comprenant au moins deux groupes (méth)acrylates et ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 700 g/mol ;

g) 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, d'un composant G) qui est un monomère additionnel ;

h) 0,5 à 10% d'un composant H) qui est un amorceur ;

i) 0 à 30% d'un composant I) qui est un additif ;

les % étant des % en poids par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I) ;

à condition que le poids total des composants A) et C) représente moins de 50% du poids de l'ensemble des composants A) à I).

L'invention a également pour objet un procédé pour la fabrication d'un produit réticulé, le procédé comprenant la réticulation de la composition selon l'invention, en particulier en exposant la composition à un rayonnement, plus particulièrement à des rayons UV, proche UV, visible, infrarouge ou proche-infrarouge ou à un faisceau d'électrons.

L'invention a également pour objet un procédé pour la fabrication d'un objet 3D, comprenant l'impression d'un objet 3D en utilisant la composition selon l'invention; en particulier l'impression d'un objet 3D en continu ou couche par couche.

Un autre objet de l'invention est un produit réticulé obtenu par la réticulation de la composition selon l'invention ou obtenu en mettant en œuvre le procédé selon l'invention.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de la composition selon l'invention pour l'obtention d'une encre, d'un revêtement, d'un mastic, d'un adhésif, d'un matériau moulé, d'une plaque encreuse ou d'un objet 3D, en particulier d'un objet 3D.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane dans une composition pour l'impression 3D.

Description des modes de réalisation

Définitions

Dans la présente demande, les termes « comprend un » et « comprend une » signifient respectivement « comprend un ou plusieurs » et « comprend une ou plusieurs ».

Sauf mention contraire, les pourcentages en poids dans un composé ou une composition sont exprimés par rapport au poids du composé, respectivement de la composition.

Le terme « 1,3-dioxolane » signifie un cycle de 5 atomes dont deux atomes d'oxygène, les deux atomes d'oxygène étant séparés par un atome de carbone.

Le terme « (méth)acrylate » signifie acrylate ou méthacrylate. De préférence, le (méth)acrylate est un acrylate. Le terme « acrylate » signifie un groupe acryloyloxy (-O-C(=O)-CH=CH_2). Le terme « méthacrylate » signifie un groupe méthacryloyloxy (-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2).

Le terme « mono(méth)acrylate » signifie un composé ayant un seul groupe (méth)acrylate. En particulier, le mono(méth)acrylate est un monoacrylate ayant un seul groupe acrylate.

Le terme « di(méth)acrylate » signifie un composé ayant deux groupes (méth)acrylates. En particulier, le di(méth)acrylate est un diacrylate ayant deux groupes acrylate.

Le terme « tri(méth)acrylate » signifie un composé ayant trois groupes (méth)acrylates. En particulier, le tri(méth)acrylate est un triacrylate ayant trois groupes acrylate.

Le terme « tétra(méth)acrylate » signifie un composé ayant quatre groupes (méth)acrylates. En particulier, le tétra(méth)acrylate est un tétraacrylate ayant quatre groupes acrylate.

Le terme « alkyle » signifie un radical hydrocarboné acyclique saturé monovalent de formule $–C_nH_{2n+1}$. Un alkyle peut être linéaire ou ramifié. Un « alkyle en C1-C6 » signifie un alkyle comprenant 1 à 6 atomes de carbone. Des exemples de groupes alkyle sont méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle et hexyle.

Le terme « cycloalkyle » signifie un radical hydrocarboné saturé monovalent comprenant un cycle. Un « cycloalkyle en C5-C12 » signifie un cycloalkyle comprenant 5 à 12 atomes de carbone. Des exemples de groupes cycloalkyle sont cyclopentyle, cyclohexyle et isobornyle.

Le terme « alkylaryle » signifie un alkyle substitué par un groupe aromatique tel qu'un groupe phényl. Un exemple d'alkylaryle est le groupe benzyle ($-CH_2$-Phényl).

Le terme « alkylène » signifie un radical hydrocarboné acyclique saturé divalent de formule $–C_nH_{2n}–$. Un alkylène peut être linéaire ou ramifié. Un « alkylène en C1-C12 » signifie un alkylène comprenant 1 à 12 atomes de carbone.

Le terme « oxyalkylène » signifie un groupe divalent ayant une ou plusieurs unités $–O–C_nH_{2n}–$ avec n allant de 2 à 4.

Le terme « monoalcool » signifie un composé ayant une seule fonction hydroxyle.

Le terme « polyol » signifie un composé comprenant au moins deux fonctions hydroxyle. La fonctionnalité d'un polyol correspond au nombre de fonctions hydroxyle qu'il contient.

Le terme « polyester » signifie un composé comprenant au moins deux liaisons ester.

Le terme « polyéther » signifie un composé comprenant au moins deux liaisons éther.

Le terme « polycarbonate » signifie un composé comprenant au moins deux liaisons carbonate.

Le terme « polyester polyol » signifie un polyester comprenant au moins deux fonctions hydroxyle.

Le terme « polyéther polyol » signifie un polyéther comprenant au moins deux fonctions hydroxyle.

Le terme « polycarbonate polyol » signifie un polycarbonate comprenant au moins deux fonctions hydroxyle.

Le terme « chaine hydrocarbonée » signifie une chaine comprenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène. Sauf mention contraire, une chaine hydrocarbonée n'est pas substituée ni interrompue par un hétéroatome. Une chaine hydrocarbonée peut être linéaire ou ramifié, saturée ou insaturée, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique. Une « chaine hydrocarbonée en C4-C24 » est une chaine hydrocarbonée comprenant 4 à 24 atomes de carbone.

Le terme « fonction hydroxyle » signifie une fonction –OH.

Le terme « fonction acide carboxylique » signifie une fonction –COOH.

Le terme « fonction isocyanate » signifie une fonction –N=C=O.

Le terme « liaison ester » signifie une liaison -C(=O)-O- ou -O-C(=O)-.

Le terme « liaison éther » signifie une liaison -O-.

Le terme « liaison carbonate » signifie une liaison -O-C(=O)-O-.

Le terme « liaison uréthane » signifie une liaison -NH-C(=O)-O- ou -O-C(=O)-NH-.

Le terme « liaison amide » signifie une liaison -C(=O)-NH- ou -NH-C(=O)-.

Le terme « liaison urée » signifie une liaison -NH-C(=O)-NH-.

Un composé « mou » signifie un composé ayant une Tg de -100 à 24°C. Un composé « dur » signifie un composé ayant une Tg de 25 à 200°C. La Tg d'un monomère peut notamment être mesurée sur l'homopolymère correspondant selon la méthode décrite ci-après.

Un mono(méth)acrylate hydrophile signifie un mono(méth)acrylate comprenant un ou plusieurs atome d'oxygène et/ou d'azote en plus des atomes d'oxygène contenus dans le groupe (méth)acrylate. Un mono(méth)acrylate hydrophile peut notamment avoir des paramètres de solubilité de Hansen δp et δh répondant à l'équation suivante : $\delta h \geq 30{,}5 - 2{,}2*\delta p$. Les paramètres δh et δp peuvent être calculés selon la méthode décrite dans "Hansen Solubility Parameters : a user's handbook" de Charles M. Hansen (Chapitre I, tableau 1.1) (ISBN 068494-1525-5). En particulier, un mono(méth)acrylate

hydrophile peut comprendre un élément choisi parmi un groupe hydroxyle (-OH), un groupe amino primaire ou secondaire (-NH_2 ou -NH(alkyle en C1-C6)), une chaine alkoxylée (comprenant au moins un motif -[O-(alkylène en C1-C6)]-), un hétérocycle oxygéné ou azoté, une fonction uréthane, une fonction urée, une fonction ester, une fonction amide, une fonction acide carboxylique, une fonction éther, une fonction carbonate et leurs mélanges.

Le terme « mono(méth)acrylate hydrophobe » signifie un mono(méth)acrylate ne comprenant pas d'atome d'azote ni d'atome d'oxygène autre que les atomes d'oxygène contenus dans le groupe (méth)acrylate. Un mono(méth)acrylate hydrophobe peut notamment avoir des paramètres de solubilité de Hansen δp et δh répondant à l'équation suivante : $\delta h < 30,5 - 2,2*\delta p$. En particulier, un mono(méth)acrylate hydrophobe peut comprendre un élément choisi parmi une chaine hydrocarbonée en C4-C24.

Le terme « éthyléniquement insaturé » signifie un composé comprenant une double liaison carbone-carbone polymérisable. Une double liaison carbone-carbone polymérisable est une double liaison carbone-carbone qui peut réagir avec une autre double liaison carbone-carbone dans une réaction de polymérisation. Une double liaison carbone-carbone polymérisable est généralement comprise dans un groupe acryloyloxy (-O-C(=O)-$CH=CH_2$), méthacryloyloxy (-O-C(=O)-$C(CH_3)=CH_2$), vinyl (-$CH=CH_2$) ou allyl (-CH_2-$CH=CH_2$). Les doubles liaisons carbone-carbone d'un cycle phényle ne sont pas considérées comme des doubles liaisons carbone-carbone polymérisables.

Le terme « polyisocyanate » signifie un composé ayant au moins deux fonctions isocyanate.

Le terme « aliphatique » signifie un composé acyclique non-aromatique. Il peut être linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé. Il peut être substitué par un ou plusieurs groupes/fonctions, par exemple choisis parmi alkyle, hydroxyle, halogène (Br, Cl, I), isocyanate, carbonyle, amine, acide carboxylique, un groupe sulfonylé (-$S(=O)_2OR$), un groupe phosphonylé (-$P(=O)(OR)_2$), un groupe sulfaté (-O-$S(=O)_2OR$), un groupe phosphaté (-O-$P(=O)(OR)_2$), -C(=O)-OR', -C(=O)-O-C(=O)-R', chaque R étant indépendamment un atome d'hydrogène, un sel métallique ou une chaine hydrocarbonée éventuellement substituée ou interrompue par un hétéroatome et R' étant un alkyle en C1-C6, et leurs mélanges. Il peut comprendre une ou plusieurs liaisons/fonctions, par exemples choisies parmi éther, ester, amide, uréthane, urée et leurs mélanges.

Le terme « cycloaliphatique » signifie un composé cyclique non-aromatique. Il peut être substitué par un ou plusieurs groupes/fonctions tels que définis pour le terme

« aliphatique ». Il peut comprendre une ou plusieurs liaisons/fonctions telles que définies pour le terme « aliphatique ».

Le terme « aromatique » signifie un composé comprenant un cycle aromatique, c'est-à-dire respectant la règle d'aromaticité de Hückel, notamment un composé comprenant un groupe phényle. Il peut être substitué par un ou plusieurs groupes/fonctions tels que définis pour le terme « aliphatique ». Il peut comprendre une ou plusieurs liaisons/fonctions telles que définies pour le terme « aliphatique ».

Le terme « saturé » signifie un composé qui ne comprend pas de double ou triple liaison carbone-carbone.

Le terme « insaturé » signifie un composé qui comprend une double ou triple liaison carbone-carbone, en particulier une double liaison carbone-carbone.

Le terme « polyacide carboxylique » signifie un composé comprenant au moins deux fonctions acide carboxylique.

Le terme « objet 3D » signifie un objet tridimensionnel obtenu par impression 3D.

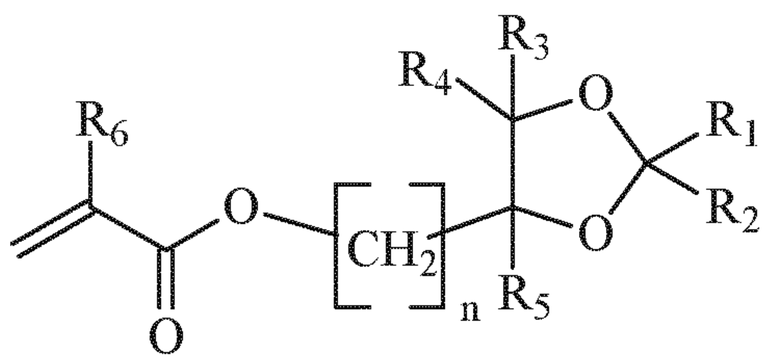
Le terme « plaque encreuse » signifie une plaque en relief destinée à l'impression, notamment en flexographie.

<u>Composant A)</u>

La composition selon l'invention comprend un composant A). La composition peut comprendre un mélange de composants A).

Le composant A) est un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane. De préférence, le composant A) est un monoacrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane.

Le composant A) peut notamment répondre à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle

R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi H, alkyle en C1-C6, cycloalkyle en C5-C12 et alkylaryle ;

R_3, R_4, R_5 et R_6 sont indépendamment H ou méthyle ;

n est 1, 2, 3, 4 ou 5.

R_1 et R_2 peuvent être indépendamment choisis parmi H, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, cyclohexyle, isobornyle et benzyle. En particulier, R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi H, méthyle et éthyle. Plus particulièrement, R_1 et R_2 sont méthyle.

De préférence, R_3, R_4 et R_5 sont H.

R_6 peut être H ou méthyle. En particulier, R_6 est H.

De préférence, n est 1.

Selon un mode de réalisation préféré, le composant A) répond à la formule (I) ci-dessus dans laquelle

R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi H, méthyle et éthyle, de préférence R_1 et R_2 sont méthyle ;

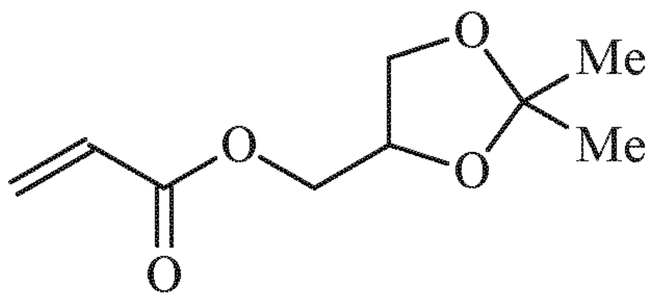
R_3, R_4 et R_5 sont H ;

R_6 est H ou méthyle, de préférence R_6 est H ;

n est 1.

Des exemples convenables de composants A) sont le (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl acrylate, le (2-éthyl-2-méthyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl acrylate et le glycérol formol méthacrylate.

Avantageusement, le composant A) est le (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl acrylate représenté par la formule (Ia) suivante :



(Ia) .

La composition selon l'invention comprend 5 à moins de 50%, en particulier 10 à 40%, plus particulièrement 15 à 30%, en poids de composant A) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

Composant B)

La composition selon l'invention comprend un composant B). La composition peut comprendre un mélange de composants B). Selon un mode de réalisation particulier, la composition comprend un, deux ou trois composants B) distincts.

Le composant B) est un mono(méth)acrylate distinct du composant A). De préférence, le composant B) est un monoacrylate distinct du composant A). Plus préférentiellement, le composant B) est un mélange de monoacrylates distincts du composant A.

Le composant B) peut notamment répondre à la formule (II) suivante :

(II)

dans laquelle

R_7 est le résidu d'un monoalcool ou polyol choisi parmi un monoalcool ou polyol de type polyéther, un monoalcool ou polyol de type polyester, un monoalcool ou polyol de type polycarbonate, un monoalcool ou polyol aliphatique, un monoalcool ou polyol cycloaliphatique, un monoalcool ou polyol aromatique, et les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits monoalcools ou polyols ;

R_8 est H ou méthyle, en particulier R_8 est H.

Le composant B) peut notamment être choisi parmi un mono(méth)acrylate mou et hydrophile, un mono(méth)acrylate mou et hydrophobe, un mono(méth)acrylate dur et hydrophile, un mono(méth)acrylate dur et hydrophobe et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate mou et hydrophile. Le composant B) peut notamment comprendre un mélange de mono(méth)acrylates mous et hydrophiles. Plus particulièrement, le composant B) peut comprendre un mono(méth)acrylate mou et hydrophile choisi parmi 2-hydroxyéthyl acrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxybutyl acrylate, diéthylène glycol monoacrylate, diéthylène glycol monométhacrylate, triéthylène glycol monoacrylate, triéthylène glycol monométhacrylate, polyéthylène glycol monoacrylate, polyéthylène glycol monométhacrylate, méthoxypolyéthylène glycol monoacrylate, méthoxypolyéthylène glycol monométhacrylate (notamment disponible sous les références SR550 et SR552 auprès d'Arkema), polypropylène glycol monoacrylate, polypropylène glycol monométhacrylate (notamment disponible sous la référence SR604 auprès d'Arkema), 2-éthoxyéthyl acrylate, 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR256 auprès d'Arkema), un polycaprolactone monoacrylate (notamment disponible sous la référence SR495B auprès d'Arkema), tétrahydrofurfuryl acrylate (notamment disponible sous la référence SR285 auprès d'Arkema), tétrahydrofurfuryl méthacrylate (notamment disponible sous la référence SR203H auprès d'Arkema), 2-phenoxyéthyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR339C

auprès d'Arkema), un phényl acrylate éthoxylé (notamment disponible sous la référence SR410 auprès d'Arkema), (5-éthyl-1,3-dioxan-5-yl)méthyl acrylate (CTFA notamment disponible sous la référence SR531 auprès d'Arkema), 2-[[(butylamino)carbonyl]oxy]ethyl acrylate (notamment disponible sous la référence Genomer® 1122 auprès de Rahn) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate mou et hydrophile comprenant un groupe hydroxyle, de préférence un monoacrylate mou et hydrophile comprenant un groupe hydroxyle, plus préférentiellement un polycaprolactone monoacrylate. Un polycaprolactone mono(méth)acrylate peut notamment répondre à la formule suivante :

$HO\text{-}[(CH_2)_5\text{-}C(=O)\text{-}O]_x\text{-}L\text{-}O\text{-}C(=O)\text{-}CR'=CH_2$

dans laquelle
L est un alkylène ou un oxyalkylène, de préférence L est $-(CH_2)_2-$
R' est H ou méthyle, de préférence R' est H ;
x est 1 à 10, de préférence 1 à 6.

Un polycaprolactone monoacrylate avantageux est un polycaprolactone monoacrylate comprenant 1, 2, ou 3, en particulier 2, motifs $-[(CH_2)_5\text{-}C(=O)\text{-}O]-$. Un polycaprolactone acrylate comprenant 2 motifs $-[(CH_2)_5\text{-}C(=O)\text{-}O]-$ est commercialisé sous la référence SR495B par Arkema.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate mou et hydrophobe. Plus particulièrement, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate mou et hydrophobe choisi parmi octyl/décyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR484 auprès d'Arkema), *iso*-décyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR395 auprès d'Arkema), dodécyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR335 auprès d'Arkema), tridécyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR489 auprès d'Arkema), stéaryl acrylate (notamment disponible sous la référence SR586 auprès d'Arkema), béhényl acrylate (notamment disponible sous la référence SR587 auprès d'Arkema), 2-éthylhexyl acrylate, 2-éthylhexyl méthacrylate, butyl acrylate, butyl méthacrylate, *iso*-butyl acrylate, heptadécyl acrylate, propylheptyl acrylate, dodécyl méthacrylate (notamment disponible sous la référence SR313A auprès d'Arkema), benzyl acrylate, cyclohexyl acrylate et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate dur et hydrophile. Plus particulièrement, le composant B) peut comprendre un mono(méth)acrylate dur et hydrophile choisi parmi acide acrylique, 2-

carboxyéthyl acrylate, acide méthacrylique, 2-hydroxypropyl méthacrylate, 2-hydroxyéthyl méthacrylate, acryloyl morpholine, 2-phenoxyéthyl méthacrylate (notamment disponible sous la référence SR340 auprès d'Arkema) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate dur et hydrophobe. Plus particulièrement, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate dur et hydrophobe choisi parmi tert-butylcyclohexyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR217 auprès d'Arkema), tert-butylcyclohexyl méthacrylate (notamment disponible sous la référence SR218 auprès d'Arkema), triméthylcyclohexyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR420 auprès d'Arkema), triméthylcyclohexyl méthacrylate (notamment disponible sous la référence SR421A auprès d'Arkema), isobornyl acrylate (notamment disponible sous la référence SR506D auprès d'Arkema), isobornyl méthacrylate (notamment disponible sous la référence SR423D auprès d'Arkema), *tert*-butyl acrylate, *tert*-butyl méthacrylate, cyclohexyl méthacrylate, benzyl méthacrylate, tricyclodécane méthanol monoacrylate (notamment disponible sous la référence SR789 auprès d'Arkema) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant B) comprend un mono(méth)acrylate mou et hydrophile éventuellement en mélange avec un mono(méth)acrylate dur et hydrophobe. Plus particulièrement, le composant B) comprend un monoacrylate mou et hydrophile éventuellement en mélange avec un monoacrylate dur et hydrophobe.

Avantageusement, le composant B) comprend au moins 15% en poids, en particulier 20 à 100%, plus particulièrement 25 à 60%, en poids de mono(méth)acrylate mou et hydrophile par rapport au poids du composant B).

Le composant B) peut notamment comprendre un monoacrylate mou et hydrophile comprenant un groupe hydroxyle, en particulier un polycaprolactone acrylate, éventuellement en mélange avec un monoacrylate ayant une Tg supérieure à 40°C, en particulier l'isobornyl acrylate. Ce mode de réalisation convient particulièrement pour une composition réticulable pour l'obtention d'objets 3D souples et/ou élastomériques.

Alternativement, le composant B) peut comprendre un mono(méth)acrylate ayant une faible tension de surface. La tension de surface peut notamment être de 20 à 35 mN/m, en particulier de 25 à 32 mN/m, telle que mesurée selon la méthode décrite ci-après. Des exemples de mono(méth)acrylates ayant une faible tension de surface sont tert-butyl cyclohexyl acrylate, isobornyl acrylate, tricyclodécane méthanol monoacrylate, isodécyl acrylate, 3,5,5-triméthylcyclohexyl acrylate, 3,5,5-triméthylcyclohexyl méthacrylate, 2-éthylhexyl acrylate, isooctyl acrylate, octyldécyl acrylate, tridécyl acrylate, lauryl

acrylate, lauryl acrylate éthoxylé (4 unités éthoxy), isodécyl méthacrylate, tert-butylcyclohexyl méthacrylate, isobornyl méthacrylate, tricyclodécane méthanol monométhacrylate et un C12-C15 alkyl méthacrylate tel que lauryl méthacrylate. Plus particulièrement le composant B) peut être l'isobornyl acrylate. Ce mode de réalisation convient particulièrement pour une composition réticulable pour l'obtention d'objets 3D par impression d'encre.

La composition selon l'invention comprend 10 à 75%, en particulier 15 à 70%, plus particulièrement 20 à 60%, en poids de composant B) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

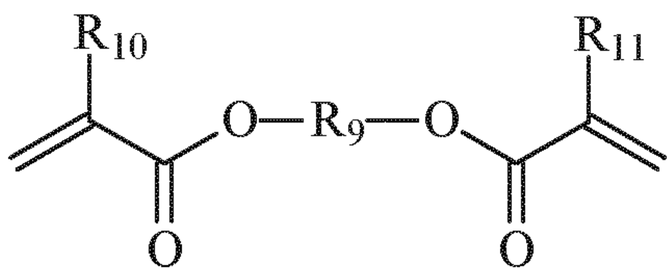
Composant C)

La composition selon l'invention peut comprendre un composant C). La composition peut comprendre un mélange de composants C).

Le composant C) est un di(méth)acrylate. En particulier, le composant C) est un diacrylate.

Le composant C) a une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 650 g/mol. En particulier, le composant C) a une Mw de 100 à 600 g/mol, plus particulièrement de 200 à 500 g/mol.

Le composant C) peut notamment répondre à la formule (III) suivante :



(III)

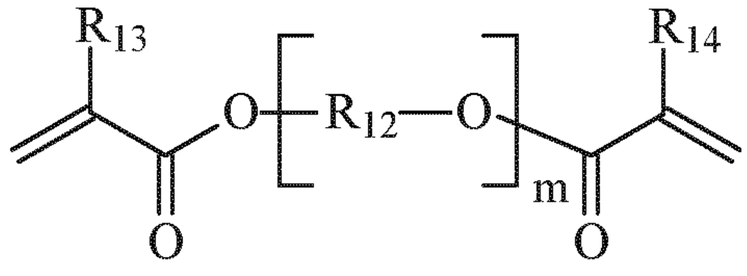
dans laquelle

R_9 est le résidu d'un polyol choisi parmi un polyéther polyol, un polyester polyol, un polycarbonate polyol, un polyol aliphatique, un polyol cycloaliphatique, un polyol aromatique, un polybutadiène polyol, un polydialkylsiloxane polyol et les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits polyols ;

R_{10} et R_{11} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{10} et R_{11} sont H.

Selon un mode de réalisation particulier, R_9 est le résidu d'un polyéther polyol ou d'un polyol aliphatique éventuellement alkoxylé, notamment éthoxylé et/ou propoxylé. Plus particulièrement R_9 est le résidu d'un polyéthylène glycol.

Un composant C) ayant un résidu polyéther polyol peut notamment répondre à la formule (IIIa) suivante :



(IIIa)

dans laquelle chaque R_{12} est indépendamment un alkylène en C2-C4, en particulier chaque R_{12} est indépendamment éthylène, propylène ou butylène ;

R_{13} et R_{14} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{13} et R_{14} sont H ;

m va de 2 à 15.

Le composant C) peut notamment être un polyéthylène glycol diacrylate répondant à la formule (IIIa) dans laquelle

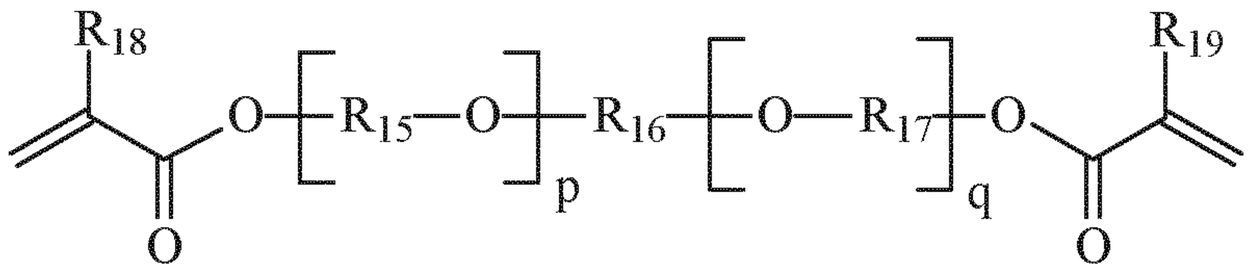
R_{12} est un éthylène ;

R_{13} et R_{14} sont H ;

m va de 7 à 12, en particulier m est 9.

Un exemple de polyéthylène glycol diacrylate convenable de formule (IIIa) avec m = 9 est disponible sous la référence SR344 auprès d'Arkema.

Un composant C) ayant un résidu polyol aliphatique éventuellement alkoxylé peut notamment répondre à la formule (IIIb) suivante :



(IIIb)

dans laquelle chaque R_{15} et R_{17} sont indépendamment un alkylène en C2-C4, en particulier chaque R_{15} et R_{17} sont indépendamment éthylène, propylène ou butylène ;

R_{16} est un alkylène en C1-C12 ;

R_{18} et R_{19} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{18} et R_{19} sont H ;

p et q, identiques ou différents, vont 0 à 10 et p+q va de 0 à 10.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant C) répond à la formule (III) dans laquelle

R_9 est le résidu d'un polyol choisi parmi éthylène glycol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 3-méthyl-1,5-pentanediol, 1,10-décanediol, 1,12-dodécanediol, diéthylène glycol, triéthylène glycol, dipropylène glycol, tripropylène glycol, dibutylène glycol, tributylène glycol, un polyéthylène glycol, un polypropylène glycol, un polybutylène glycol, 1,4-cyclohexanediméthanol, 1,6-cyclohexanediméthanol, 1,4-cyclohexanediol, bisphénol A, bisphénol A hydrogéné,

glycérol, diglycérol, un polyglycérol, tricyclodécane diméthanol, triméthylolpropane, di(triméthylolpropane), triméthyloléthane, 1,2,6-hexanetriol, 1,2,4-butanetriol, érythritol, pentaérythritol, di(pentaérythritol), néopentyl glycol, 2-méthyl-1,3-propanediol, sorbitol, mannitol, xylitol, isosorbide, isoidide, isomannide, méthyl glucoside, un polybutadiène à terminaison hydroxy, un polydialkylsiloxane à terminaison alkylhydroxy, ainsi que les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits polyols ;

R_{10} et R_{11} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{10} et R_{11} sont H.

La composition selon l'invention comprend 0 à moins de 45%, en particulier 1 à 40%, plus particulièrement 2 à 20%, en poids de composant C) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

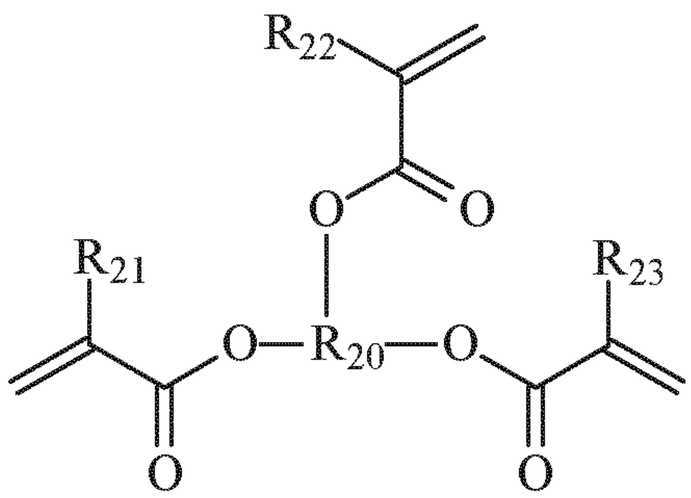
Composant D)

La composition selon l'invention peut comprendre un composant D). La composition peut comprendre un mélange de composants D).

Le composant D) est un tri(méth)acrylate. En particulier, le composant D) est un triacrylate.

Le composant D) a une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 600 g/mol. En particulier, le composant D) a une Mw de 100 à 550 g/mol, plus particulièrement de 200 à 500 g/mol.

Le composant D) peut notamment répondre à la formule (IV) suivante :



(IV)

dans laquelle

R_{20} est le résidu d'un polyéther polyol ou d'un polyol aliphatique éventuellement alkoxylé, notamment éthoxylé et/ou propoxylé, en particulier R_{20} est le résidu d'un polyol choisi parmi triméthylolpropane, di(triméthylolpropane), triméthyloléthane, 1,2,6-hexanetriol, 1,2,4-butanetriol, érythritol, pentaérythritol, di(pentaérythritol), glycérol, diglycérol, un polyglycérol, sorbitol, mannitol, xylitol, méthyl glucoside, un isocyanurate, et les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits polyols ;

R_{21}, R_{22} et R_{23} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{21}, R_{22} et R_{23} sont H.

La composition selon l'invention comprend 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, en poids de composant D) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

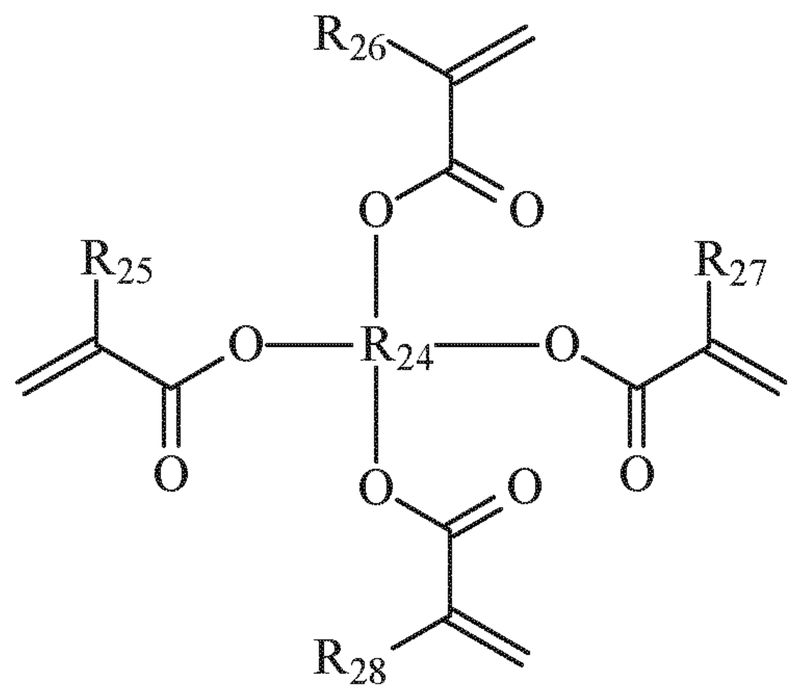
Composant E)

La composition selon l'invention peut comprendre un composant E). La composition peut comprendre un mélange de composants E).

Le composant E) est un tétra(méth)acrylate. En particulier, le composant E) est un tétraacrylate.

Le composant E) a une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 600 g/mol. En particulier, le composant E) a une Mw de 200 à 550 g/mol, plus particulièrement de 300 à 500 g/mol.

Le composant E) peut notamment répondre à la formule (V) suivante :



(V)

dans laquelle

R_{24} est le résidu d'un polyol aliphatique éventuellement alkoxylé, notamment éthoxylé et/ou propoxylé, en particulier R_{24} est le résidu d'un polyol choisi parmi di(triméthylolpropane), pentaérythritol, di(pentaérythritol) et les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits polyols ;

R_{25}, R_{26}, R_{27} et R_{28} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{25}, R_{26}, R_{27} et R_{28} sont H.

La composition selon l'invention comprend 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, en poids de composant E) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

Composant F)

La composition selon l'invention comprend un composant F). La composition peut comprendre un mélange de composants F).

Le composant F) est un oligomère comprenant au moins deux groupes (méth)acrylates. En particulier, le composant F) est un oligomère comprenant au moins deux groupes acrylates. Le composant F) peut notamment être un oligomère comprenant 2 à 10, en particulier de 2 à 6, plus particulièrement 2 à 4, groupes (méth)acrylates. Le composant F) peut notamment être un oligomère comprenant 2 à 10, en particulier de 2 à 6, plus particulièrement 2 à 4, groupes acrylates.

Le composant F) a une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 700 g/mol. En particulier, le composant F) a une Mw de 750 à 10 000 g/mol, plus particulièrement de 1 000 à 3 000 g/mol.

Le composant F) peut notamment être un oligomère choisi parmi un uréthane (méth)acrylate, un époxy (méth)acrylate, un polyéther (méth)acrylate, un polyester (méth)acrylate. Avantageusement, le composant F) est un oligomère choisi parmi un uréthane acrylate, un époxy acrylate, un polyéther acrylate, un polyester acrylate et leurs mélanges.

Des exemples d'époxy (méth)acrylates convenables incluent les produits de réaction d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'un mélange de ceux-ci avec une résine époxy (polyglycidyl éther ou ester). La résine époxy peut, en particulier, être choisie parmi bisphénol A diglycidyl éther ; bisphénol F diglycidyl éther ; bisphénol S diglycidyl éther ; bisphénol A diglycidyl éther bromé ; bisphénol F diglycidyl éther bromé ; bisphénol S diglycidyl éther bromé ; bisphénol A diglycidyl éther hydrogéné ; bisphénol F diglycidyl éther hydrogéné ; bisphénol S diglycidyl éther hydrogéné ; résine époxy novolak ; 3,4-époxycyclohexylméthyl-3',4'-époxycyclohexanecarboxylate ; 2-(3,4-époxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-époxy)cyclohexane-1,4-dioxane ; bis(3,4-époxycyclohexylméthyl)adipate ; vinylcyclohexène diépoxyde ; 4-vinylépoxycyclohexane ; bis(3,4-époxy-6-méthylcyclohexylméthyl)adipate ; 3,4-époxy-6-méthylcyclohexyl-3',4'-époxy-6'-méthylcyclohexanecarboxylate ; methylènebis(3,4-époxycyclohexane) ; dicyclopentadiène diépoxyde ; di(3,4-époxycyclohexylméthyl) éther d'éthylène glycol ; éthylènebis(3,4-époxycyclohexanecarboxylate) ; 1,4-butanediol diglycidyl éther ; 1,6-hexanediol diglycidyl éther ; glycérol triglycidyl éther ; triméthylolpropane triglycidyl éther ; polyéthylène glycol diglycidyl éther ; polypropylène glycol diglycidyl éther ; polyglycidyl éthers d'un polyéther polyol obtenu par addition d'un ou plusieurs oxydes d'alkylène sur un alcool polyhydrique aliphatique, tel que notamment éthylène glycol, propylène glycol et glycérol ; diglycidyl

esters d'acides dibasiques aliphatiques à longue chaine ; monoglycidyl éthers d'alcools aliphatiques ; monoglycidyl éthers de phénol, crésol, butyle phénol, ou de leurs dérivés alkoxylés ; glycidyl esters d'acides gras ; huile de soja époxydée ; acide époxybutylstéarique ; acide époxyoctylstéarique ; huile de lin époxydée ; et polybutadiène époxydé.

Des exemples d'uréthanes (méth)acrylates convenables (également appelés "polyuréthane (méth)acrylates") incluent les uréthanes à base de polyester polyols, polyéther polyols ou polycarbonate polyols aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques et de diisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques et/ou aromatiques. Les uréthanes (méth)acrylates peuvent notamment être préparés en faisant réagir un polyisocyanate (par exemple un diisocyanate ou triisocyanate) aliphatique, cycloaliphatique et/ou aromatique avec un polyester polyol, polyéther polyol, polycarbonate polyol, polycaprolactone polyol, polydiméthysiloxane polyol, polybutadiène polyol ou un mélange de ceux-ci, pour former un oligomère fonctionnalisé par des groupes isocyanates, qui est ensuite mis en réaction avec un (méth)acrylate comprenant un groupe hydroxy, tel que l'hydroxyéthyl (méth)acrylate ou l'hydroxypropyl (méth)acrylate, pour introduire les groupes (méth)acrylates. Il est également possible de faire varier l'ordre d'addition des réactifs tel que décrit dans la littérature. Par exemple, un (méth)acrylate comprenant un groupe hydroxy peut d'abord réagir avec un polyisocyanate pour obtenir un (méth)acrylate fonctionnalisé par un isocyanate, qui est ensuite mis en réaction avec un polyol. Alternativement, tous les réactifs peuvent réagir en même temps.

Des exemples de polyester (méth)acrylates convenables incluent les produits de réaction d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'un mélange de ceux-ci avec un polyester polyol. La réaction peut être mise en œuvre de façon à ce qu'il reste des groupes hydroxyles résiduels ou bien de façon à ce que tous les groupes hydroxyles soient (méth)acrylés. Les polyesters polyols peuvent notamment être obtenus par polycondensation entre un polyol (par exemple un diol) et un polyacide carboxylique (par exemple un acide dicarboxylique ou un anhydride). Pour obtenir un polyester (méth)acrylate, les groupes hydroxyles du polyester polyol sont partiellement ou totalement estérifies par réaction avec l'acide (méth)acrylique, la chlorure de (méth)acryloyle ou l'anhydride (méth)acrylique. Les polyesters (méth)acrylates peuvent également être obtenus en faisant réagir un (méth)acrylate comprenant un groupe hydroxy, tel que l'hydroxyéthyl (méth)acrylate ou l'hydroxypropyl (méth)acrylate, avec un polyacide carboxylique. Les polyols et polyacides carboxyliques peuvent avoir des structure linéaire ou ramifiée, aliphatique ou aromatique, acyclique ou cyclique.

Selon un mode de réalisation particulier, le composant F) est un uréthane diacrylate aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, plus particulièrement un uréthane diacrylate aliphatique. Un exemple d'uréthane diacrylate aliphatique convenable est disponible auprès d'Arkema sous la référence CN966.

Des exemples de polyéther (méth)acrylates convenables incluent les produits de réaction d'acide acrylique, d'acide méthacrylique ou d'un mélange de ceux-ci avec un polyéther polyol. Les polyether polyols peuvent être linéaires ou ramifies. Les polyéthers polyols peuvent être obtenus par polymérisation par ouverture de cycle d'époxydes (par exemple oxyde d'éthylène, oxyde de 1,2-propylene ou oxyde de 1-butène) ou d'autres composés hétérocycliques contenant de l'oxygène (par exemple oxétane ou tétrahydofurane). Les polyéthers polyols peuvent également être obtenus par condensation de diols, tels que des glycols.

Les oligomères décrits ci-dessus peuvent être modifiés avec une amine ou un thiol selon les procédures décrites dans la littérature. De tels oligomères modifiés peuvent notamment être obtenus en réagissant une faible proportion des groupes (méth)acrylates (par exemple 2-15%) de l'oligomère avec une amine (par exemple une amine secondaire) ou un thiol, l'amine ou le thiol s'ajoutant à la double liaison C=C d'une partie des groupes (méth)acrylates par réaction d'addition de Michael.

La composition selon l'invention comprend 5 à 80%, en particulier 8 à 55%, plus particulièrement 15 à 40%, en poids de composant F) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

Composant G)

La composition selon l'invention peut comprendre un composant G). La composition peut comprendre un mélange de composants G).

Le composant G) est un composé éthyléniquement insaturé distinct des composants A) à F).

En particulier, le composant G) peut être un composé comprenant de 1 à 10 groupes éthyléniquement insaturés choisis parmi acrylate, méthacrylate, vinyl, allyl et leurs mélanges.

Le composant G) peut notamment être choisi parmi :

- les di(méth)acrylates ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 650 g/mol et inférieure ou égale à 700 g/mol ;
- les tri(méth)acrylates et tétra(méth)acrylates ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 600 g/mol et inférieure ou égale à 700 g/mol ;

- les composés N-vinyliques tels que N-vinyl-pyrrolidone (NVP), N-vinyl-caprolactame (NVC), N-vinyl-imidazole, N-vinyl-N-méthylacétamide (VIMA) ;
- les composés O-vinyliques tels que éthyle vinyl éther, n-butyle vinyl éther, isobutyle vinyl éther, tert-butyle vinyl éther, cyclohexyle vinyl éther (CHVE), 2-éthylhexyle vinyl éther (EHVE), dodécyle vinyl éther (DDVE), octadécyle vinyl éther (ODVE), 1,4-butanediol divinyl éther (BDDVE), diéthylèneglycol divinyl éther (DVE-2), triéthylèneglycol divinyl éther (DVE-3), 1,4-cyclohexanediméthanol divinyl éther (CHDM-di)
- les composés hydroxy vinyl, tels que hydroxybutyl vinyl éther (HBVE), 1,4-cyclohexanedimethanol mono vinyl ether (CHDM-mono) ;
- d'autres composés vinyliques tels que 1,2,4-trivinylcyclohexane (TVCH) ;
- des composés mixtes (méth)acrylate/vinyl éther, tels que 2-(2-vinyloxyéthoxy)éthyl acrylate (VEEA), 2-(2-vinyloxyéthoxy)éthyl méthacrylate (VEEM).

La composition selon l'invention comprend 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, en poids de composant G) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

Composant H)

La composition selon l'invention peut comprendre un composant H). La composition peut comprendre un mélange de composants H).

Le composant H) est un amorceur. Un amorceur est un composé générant des radicaux lorsqu'il est chauffé et/ou soumis à un rayonnement et/ou soumis à une réaction d'oxydo-réduction.

Selon un mode de réalisation particulier, l'amorceur est un peroxyde. Dans ce cas, la composition selon l'invention peut être réticulable par voie thermique ou à basse température en présence d'un accélérateur réducteur de peroxyde. L'accélérateur permet notamment d'accélérer la décomposition du peroxyde à basse température (en particulier à température ambiante : 20-25°C).

En option alternative, la composition selon l'invention peut comprendre un photo amorceur. Un photoamorceur est un amorceur qui génère des radicaux lorsqu'il est soumis à un rayonnement. Dans ce cas, la composition selon l'invention peut être réticulable par rayonnement, notamment par des rayons UV, proche UV, visible, infrarouge ou proche-infrarouge, par laser ou par LED, de préférence avec une lampe proche UV-visible. La plage des longueurs d'ondes qui correspond au rayonnement proche UV-visible va de 355 à 415 nm et celle qui correspond au visible de 400 à 800 nm.

Selon une autre option alternative, la composition selon l'invention ne comprend aucun amorceur et dans ce cas elle peut être réticulable par rayonnement avec un faisceau d'électrons.

De préférence, la composition selon l'invention comprend un photoamorceur.

Selon une autre alternative, la composition de l'invention est réticulable par voie duale, ce qui signifie qu'elle combine au moins deux techniques de réticulation telles que définies ci-haut. Comme exemples de voies duales sous cette définition alternative, on peut citer la combinaison d'une voie basée sur la présence d'un peroxyde avec celle où au moins un photoamorceur est présent. Dans un tel cas, on peut réticuler la composition soit en simultané soit en étapes successives par voie thermique ou basse température en présence de peroxyde et par voie sous rayonnement UV avec la présence supplémentaire d'un photoamorceur. Par exemple, une réticulation rapide par voie UV en présence de photoamorceur peut être suivie par une réticulation supplémentaire par voie thermique du fait de la présence d'un peroxyde avec ledit photoamorceur, permettant ainsi de parfaire/compléter la réticulation, en particulier à une température supérieure à celle de la réticulation UV. Ceci peut notamment être intéressant quand la température de transition vitreuse de la composition complétement réticulée est supérieure à celle de la température de réticulation UV.

Comme exemples de peroxydes convenables, on peut citer notamment : un hydroperoxyde (R-O-O-H) ; un dialkyl peroxyde, un diaryl peroxyde ou un aryl/alkyl peroxyde (R-O-O-R') ; un peroxyacide (RC(O)-O-O-H) ; un peroxyester (RC(O)-O-O-R') ; un diacyl peroxyde (RC(O)-O-O-C(O)-R'), un peroxyacétal, un peroxycarbonate et des mélanges de ceux-ci, R et R' étant indépendamment des groupes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

Comme exemples d'accélérateurs de décomposition (réducteurs) des peroxydes ou hydroperoxydes, on peut citer notamment : les amines tertiaires et/ou les agents de réduction contenant des sels de métaux de transition, tels que les carboxylates de fer, de cobalt, de manganèse ou de vanadium.

Comme exemples de photoamorceurs convenables, on peut notamment citer les benzoïnes, éthers de benzoïne, acétophénones, benziles, cétals de benzile, anthraquinones, oxydes d'acylphosphine, alpha-hydroxycétones, phenylglyoxylates, alpha-aminocétones, benzophénones, thioxanthones, xanthones, dérivés de quinoxaline et les composés de triazine. Plus particulièrement le photoamorceur peut être choisi parmi 2-méthylanthraquinone, 2-éthylanthraquinone, 2-chloroanthraquinone, 2-benzylanthraquinone, 2-t-butylanthraquinone, 1,2-benzo-9,10-anthraquinone, benziles, benzoïnes, éthers de benzoïne, méthyl éther de benzoïne, éthyl éther de benzoïne,

isopropyl éther de benzoïne, alpha-méthylbenzoïne, alpha-phénylbenzoïne, cétones de Michler, acétophénones, benzophénones, benzophénone, 4,4'-bis-(diéthylamino) benzophénone, acétophénone, 2,2-diéthoxyacétophénone, 4-éthoxyacétophénone, 2-isopropylthioxanthone, thioxanthone, diéthyl thioxanthone, 1,5-acétonaphthylène, éthyl-p-diméthylaminobenzoate, oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphényl phosphine, 2,2-diméthoxy-1,2-diphényléthanone, 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone, 2-méthyl-1-[4-(méthylthio) phényl]-2-morpholinopropan-1-one, 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propanone, alpha-hydroxy cétone oligomérique, oxydes de benzoyl phosphine, oxyde de phenylbis(2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine, benzoate d'éthyl-4-diméthylamine, phosphinate d'éthyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phényle, anthraquinone, (benzène) tricarbonylchromium, benzile, isobutyl éther de benzoïne, dianhydride de 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique, 4-benzoylbiphényle, 2-benzyl-2-(diméthylamino)-4'morpholinobutyrophénone, 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone, 4,4'-bis(diméthylamino)benzophénone, camphorquinone, 2-chlorothioxanthèn-9-one, dibenzosubérénone, 4,4'-dihydroxybenzophénone, 2,2-diméthoxy-2-phenylacétophénone, 4-(diméthylamino)benzophénone, 4,4'-diméthylbenzile, 2,5-diméthylbenzophénone, 3,4-diméthylbenzophénone, 4'-ethoxyacetophenone, oxyde de 2,4,6-triméthylbenzoyldiphénylphophine, oxyde de phényl bis(2,4,6-triméthyl benzoyl)phosphine, ferrocène, 3'-hydroxyacétophénone, 4'-hydroxyacétophénone, 3-hydroxybenzophénone, 4-hydroxybenzophénone, 1-hydroxycyclohexyl phényl cétone, 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, 2-méthylbenzophénone, 3-méthylbenzophénone, méthybenzoylformate, 2-méthyl-4'(méthylthio)-2-morpholinopropiophénone, phénanthrènequinone, 4'-phénoxyacétophénone, (cumène)cyclopentadiényl hexafluorophosphate de fer(II), 9,10-diéthoxy et 9,10-dibutoxyanthracène, 2-éthyl-9,10-diméthoxyanthracène, thioxanthèn-9-one ou toute combinaison des amorceurs précédemment cités.

La composition selon l'invention comprend 0,5 à 10% en poids de composant H) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

<u>Composant I)</u>

La composition selon l'invention peut comprendre un composant I). La composition peut comprendre un mélange de composants I).

Le composant I) est un additif.

Des exemples d'additifs incluent les antioxydants, photostabilisants, absorbeurs de lumière, inhibiteurs de polymérisation, agents antimousse, agents antistatiques, agents nivelants, dispersants (agents mouillants, tensioactifs), agents de glissement, promoteurs

d'adhérence, lubrifiants, pigments, colorants, charges, agents de transfert de chaine, agents rhéologiques (thixotropique, épaississant), agents matifiants, agents opacifiants, agents de résistance à l'impact, cires et tout autre agent couramment utilisé dans les compositions d'encres, de revêtements, de mastics, d'adhésifs, de moulages, de plaques encreuses et d'impression 3D.

La composition selon l'invention comprend 0 à 30% en poids de composant I) par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

Composition

La composition selon l'invention comprend :

- 5 à moins de 50%, en particulier 10 à 40%, plus particulièrement 15 à 30%, de composant A) ;
- 10 à 75%, en particulier 15 à 70%, plus particulièrement 20 à 60%, de composant B) ;
- 0 à moins de 45%, en particulier 1 à 40%, plus particulièrement 2 à 20%, de composant C) ;
- 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, de composant D) ;
- 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, de composant E) ;
- 5 à 80%, en particulier 8 à 55%, plus particulièrement 15 à 40%, de composant F) ;
- 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, de composant G) ;
- 0,5 à 10% de composant H) ;
- 0 à 30% de composant I) ;

le % étant des % en poids par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I).

Selon un mode de réalisation, la composition ne comprend pas de composé autre que les composés A) à I). Ainsi, le poids de l'ensemble des composants A) à I) peut représenter 100% du poids de la composition.

Le poids total des composants A) et C) représente moins de 50% du poids de l'ensemble des composants A) à I).

Selon un mode de réalisation, le poids total des composants A) et B) représente 30 à 90%, en particulier de 35 à 85%, plus particulièrement de 40 à 80%, plus particulièrement encore de 40 à 75%, du poids de l'ensemble des composants A) à H).

Dans certains cas, le poids total des composants A) et B) représente 40 à 90%, en particulier de 50 à 90%, plus particulièrement de 60 à 90%, plus particulièrement encore de 70 à 90%, de manière plus particulière 80 à 90%, du poids de l'ensemble des composants A) à H).

Le ratio massique entre les composants A) et B) peut notamment être de 0,1 à 5, en particulier 0,2 à 2, plus particulièrement 0,3 à 1,5, plus particulièrement encore 0,4 à 1, encore plus particulièrement 0,5 à 0,8.

Dans certains cas, le ratio massique entre les composants A) et B) va de 0,1 à 1, en particulier 0,1 à 0,8, plus particulièrement 0,1 à 0,7, plus particulièrement encore 0,1 à 0,6, encore plus particulièrement 0,2 à 0,6.

Le ratio massique des composants A) à F) peut notamment être ajusté de manière à ce que la Tg de la composition soit telle que le produit final présente de bonnes propriétés mécaniques et éventuellement un caractère souple et/ou élastomérique.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention présente une Tg de 0 à 30°C, en particulier de 5 à 25°C. La Tg peut être mesurée selon la méthode décrite ci-après.

Le ratio massique des composants A) à F) peut être ajusté de manière à ce que la composition présente une viscosité convenable en fonction de l'application visée.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon l'invention présente une viscosité à 50°C de 1 à 20 mPa.s, en particulier de 5 à 15 mPa.s.

La composition selon l'invention peut notamment être une composition d'encre, de revêtement, de mastic, d'adhésif, de moulage, de plaque encreuse ou une composition pour l'impression 3D.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition selon l'invention est une composition pour l'impression 3D.

La composition selon l'invention peut notamment être utilisée pour obtenir un objet réticulé et un objet 3D selon les procédés décrits ci-après.

Procédé pour la fabrication d'un produit réticulé et d'un objet 3D

Le procédé pour la fabrication d'un produit réticulé comprend la réticulation de la composition selon l'invention. En particulier, la composition peut être réticulée en exposant la composition à un rayonnement et/ou en chauffant la composition et/ou en soumettant la composition à une réaction d'oxydo-réduction. Plus particulièrement, la composition peut être réticulée en l'exposant à des rayons UV, proche UV, visible, infrarouge ou proche-infrarouge ou à un faisceau d'électrons.

La composition peut être appliquée sur un substrat ou versée dans un moule avant d'être réticulée.

Le produit réticulé obtenu peut être une encre, un revêtement, un mastic, un adhésif, un matériau moulé, une plaque encreuse ou un objet 3D. En particulier le produit réticulé peut être un objet 3D.

L'objet 3D peut notamment être obtenu avec un procédé comprenant l'impression d'un objet 3D en utilisant la composition selon l'invention. Le procédé peut notamment être un procédé d'impression d'un objet 3D en continu ou couche par couche.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans la plupart des techniques d'impression 3D. Le procédé peut notamment être un procédé d'impression 3D en cuve ou par jet d'encre.

Le procédé peut notamment être un procédé d'impression 3D dans lequel la composition selon l'invention est contenue dans une cuve et durcie de manière sélective (soit dans un plan, soit dans l'espace) par polymérisation activée par la lumière. Ce procédé est notamment décrit dans la norme ISO 52900 (2015). Ce procédé inclut les différentes techniques de polymérisation sélectives induites par le balayage d'un faisceau lumineux (stéréolithographie - SLA), la projection d'images lumineuses (Digital light processing - DLP) ou l'exposition à des motifs lumineux issus d'un écran LCD (liquid cristal device – LCD parfois aussi appelé stéréolithographie masquée - MSLA) ou tout autre procédé exposant la résine à une lumière dont la longueur d'onde induit le déclenchement de la polymérisation à un endroit bien précis dans la cuve et limité uniquement à cet endroit.

Alternativement, le procédé peut être un procédé d'impression 3D dans lequel la composition selon l'invention est projetée sous formes de gouttes ou déposée sous forme de ruban avant d'être réticulée sous l'effet d'un rayonnement. La composition peut être projetée sur un support, sur les couches antérieures ou sur une couche de substrat poudreux.

Un procédé d'impression 3D « couche par couche » comprend les étapes suivantes :

a) déposer sur une surface une première couche de composition selon l'invention,

b) réticuler la première couche, au moins partiellement, pour obtenir une première couche réticulée,

c) déposer sur la première couche réticulée, une seconde couche de composition selon l'invention,

d) réticuler la seconde couche, au moins partiellement, pour obtenir une seconde couche réticulée, laquelle est adhérée à la première couche réticulée ; et

e) répéter les étapes c) et d) le nombre de fois nécessaire à l'obtention de l'objet 3D.

Les voies de réticulation utilisables sont celles déjà décrites ci-dessus avec une préférence particulière aux techniques de réticulation par rayonnement actinique (UV, UV visible, proche UV visible ou faisceau d'électrons EB) en présence d'un photoinitiateur.

La composition selon l'invention peut également être utilisée dans des procédés de production d'objets 3D selon un procédé continu appelé aussi méthode ou procédé CLIP à partir de son nom en anglais : « Continuous Liquid Interface (or interphase) Product (or Printing) ». Ce type de procédé est décrit dans WO 2014/126830, WO 2014/126834 et WO 2014/126837 et dans Tumbleston et al., « Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects », Science Vol. 347, Issue 6228, pp. 1349-1352 (March 20, 2015).

Le procédé CLIP procède par projection d'un film ou d'une séquence continue d'images par radiation actinique, par exemple UV, qui peuvent être générées par exemple, par une unité d'imagerie numérique, à travers une fenêtre transparente aux radiations actiniques et perméable à l'oxygène (inhibiteur), située sous un bain de la composition maintenue sous forme liquide. Une interface liquide au-dessous de l'article (en croissance) est maintenue par la zone morte créée au-dessus de la fenêtre. L'article solide durci est extrait en continu du bain de composition au-dessus de la zone morte, qui peut être régénéré en introduisant dans le bain des quantités supplémentaires de la composition pour compenser les quantités de composition durcies et incorporées dans l'article en croissance.

Par exemple, un procédé d'impression d'un objet 3D utilisant la composition selon l'invention peut comprendre les étapes suivantes :

a) fournir un support (ou plateau d'impression) et un élément optiquement transparent ayant une surface de construction, le support et la surface de construction définissant entre eux une région de construction,

b) remplir la région de construction avec la composition selon l'invention,

c) irradier de façon continue ou intermittente la région de construction avec une radiation actinique, pour former à partir de la composition une composition réticulée, et

d) continuellement ou de manière intermittente, éloigner ledit support de la surface de construction pour former l'objet 3D avec la composition réticulée.

Plus particulièrement, le procédé continu d'impression (type CLIP) peut comprendre les étapes suivantes :

a) fournir un support (ou plateau d'impression) et une fenêtre de construction stationnaire, la fenêtre de construction comprenant un élément semi-perméable, ledit élément semi-perméable comprenant une surface de construction et une surface d'alimentation séparée de la surface de construction, la surface de construction et le support définissant entre eux une région de construction, la surface d'alimentation étant

en contact liquide avec un inhibiteur de polymérisation,

b) ensuite et en même temps et/ou séquentiellement, remplir la région de construction avec une composition selon l'invention, ladite composition étant en contact avec le plateau d'impression,

c) irradier la région de construction à travers la fenêtre de construction pour produire une région polymérisée solide dans la région de construction avec une couche restante de film liquide constituée de la composition, formée entre la région polymérisée solide et la fenêtre de construction, la polymérisation du film liquide étant inhibée par l'inhibiteur de polymérisation ; et

d) éloigner le plateau d'impression, sur lequel est adhérée la région polymérisée, de la surface de construction de la fenêtre stationnaire afin de créer une région de construction entre la région polymérisée et la fenêtre de construction stationnaire.

En général, ce procédé inclut une étape e) de répétition et/ou de poursuite des étapes b) à d) pour produire ensuite une région polymérisée adhérée à une région précédemment polymérisée jusqu'à ce que le dépôt en continu ou répété de régions polymérisées adhérées les unes aux autres forme l'objet 3D visé.

Les produits réticulés et objets 3D obtenus avec les procédés selon l'invention sont décrits ci-après.

Produit réticulé et objet 3D

Le produit réticulé selon l'invention est obtenu par la réticulation de la composition telle que définie ci-dessus ou selon le procédé décrit ci-dessus.

Le produit réticulé peut notamment être une encre, un revêtement, un mastic, un adhésif, un matériau moulé, une plaque encreuse ou un objet 3D, en particulier le produit réticulé est un objet 3D.

Les objets 3D obtenus avec le procédé selon l'invention sont avantageusement nets et se décollent facilement du plateau. Ils peuvent notamment présenter une bonne résistance à la déchirure et à la pliure.

Selon un mode de réalisation préféré, les objets 3D obtenus sont souples et/ou élastomériques. Ils peuvent notamment présenter une élongation avant rupture de 120 à 250%.

Utilisations

La composition selon s'invention peut être utilisée pour l'obtention d'une encre, d'un revêtement, d'un mastic, d'un adhésif, d'un matériau moulé, d'une plaque encreuse ou d'un objet 3D, en particulier d'un objet 3D.

L'invention concerne également l'utilisation d'un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane dans une composition pour l'impression 3D. Le mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane peut notamment correspondre au composant A) décrit ci-dessus.

La quantité de composant A) dans la composition est avantageusement de 5 à moins de 50%, en particulier 10 à 40%, plus particulièrement 15 à 30%, en poids par rapport au poids de la composition.

Le mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane peut avantageusement être associé à un ou plusieurs mono(méth)acrylate distinct(s) du mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane et/ou à un ou plusieurs oligomères comprenant au moins deux groupes (méth)acrylates et ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 700 g/mol. Le(s) mono(méth)acrylate(s) distinct(s) du mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane peu(ven)t notamment correspondre au composant B) décrit ci-dessus. L'(Les) oligomère(s) comprenant au moins deux groupes (méth)acrylates et ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 700 g/mol peu(ven)t notamment correspondre au composant F) décrit ci-dessus.

La quantité du composant B) dans la composition est avantageusement de 10 à 75%, en particulier 15 à 70%, plus particulièrement 20 à 60%, en poids par rapport au poids de la composition.

Selon un mode de réalisation, le poids total des composants A) et B) représente 30 à 90%, en particulier de 35 à 85%, plus particulièrement de 40 à 80%, plus particulièrement encore de 40 à 75%, du poids de la composition.

Dans certains cas, le poids total des composants A) et B) représente 40 à 90%, en particulier de 50 à 90%, plus particulièrement de 60 à 90%, plus particulièrement encore de 70 à 90%, de manière plus particulière 80 à 90%, du poids de la composition.

Le ratio massique entre les composants A) et B) peut notamment être de 0,1 à 5, en particulier 0,2 à 2, plus particulièrement 0,3 à 1,5, plus particulièrement encore 0,4 à 1, encore plus particulièrement 0,5 à 0,8.

Dans certains cas, le ratio massique entre les composants A) et B) va de 0,1 à 1, en particulier 0,1 à 0,8, plus particulièrement 0,1 à 0,7, plus particulièrement encore 0,1 à 0,6, encore plus particulièrement 0,2 à 0,6.

La quantité du composant F) dans la composition est avantageusement de 5 à 80%, en particulier 8 à 55%, plus particulièrement 15 à 40%, en poids par rapport au poids de la composition.

La composition peut en outre comprendre un composant choisi parmi un composant C), un composant D), un composant E), un composant G), un composant H), un composant I) et leurs mélanges, tel que décrit ci-dessus.

La quantité du composant C) dans la composition peut être de 0 à moins de 45%, en particulier 1 à 40%, plus particulièrement 2 à 20%, en poids par rapport au poids de la composition.

Le poids total des composants A) et C) peut représenter moins de 50% du poids de la composition.

La quantité du composant D) dans la composition peut être de 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, en poids par rapport au poids de la composition.

La quantité du composant E) dans la composition peut être de 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, en poids par rapport au poids de la composition.

La quantité du composant G) dans la composition peut être de 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, en poids par rapport au poids de la composition.

La quantité du composant H) dans la composition peut être de 0,5 à 10% en poids par rapport au poids de la composition.

La quantité du composant I) dans la composition peut être de 0 à 30% en poids par rapport au poids de la composition.

Selon un mode de réalisation, la composition ne comprend pas de composé autre que les composés A) à I). Ainsi, le poids de l'ensemble des composants A) à I) peut représenter 100% du poids de la composition.

L'invention est illustrée par les exemples non-limitatifs suivants.

Exemples

Méthodes de mesure

Les méthodes de mesure utilisées dans la présente demande sont décrites ci-dessous :

Température de transition vitreuse :

La température de transition vitreuse est obtenue par Analyse mécanique dynamique (DMA). La mesure des modules de conservation (G') et de perte (G") est réalisée sur un appareil Rheometric Scientific RDA III piloté par le logiciel RSI Orchestrator, avec une montée en température de -40°C à 180°C à une vitesse de 3°C/min, en appliquant une sollicitation en torsion rectangulaire à un échantillon imprimé selon le fichier d'objet imprimable de la Figure 2 de dimension 80*10*4 mm (longueur utile entre mors ajustable entre 1,5 et 4 cm, cette valeur étant prise en compte dans le calcul des modules par le logiciel) avec un taux de déformation typique de 0.05% (ajustable suivant la réponse du matériau) et une fréquence de sollicitation de 1Hz. De préférence, les échantillons ont au préalable subi un conditionnement d'au moins 24h à 23°C +/- 2°C et avec une humidité relative de 50% +/- 10%. Les valeurs de modules de conservation peuvent être données à différentes températures, notamment à 25°C et à 150°C. Le rapport G''/G' est appelé facteur de perte or tangente delta (tan delta). La Tg correspond à la température pour laquelle la valeur de cette tangente est maximale (Tα). Cette méthode permet notamment de mesurer la température de transition vitreuse des matériaux polymériques pour laquelle la mesure directe par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) est impossible ou difficile à déterminer.

Tension de surface :

La tension de surface est mesurée par la méthode de la goutte pendante avec un appareil DSA10 (Drop Shape Analysis) de Krüss. Les mesures ont été effectuées à 23°C avec 50% humidité. Les gouttes sont formées à la pointe d'une seringue dans l'air. Pour une goutte à l'équilibre, l'équation de Laplace relie la forme de la goutte à la tension de surface et la gravité. Le logiciel de l'appareil peut extraire le profil de la goutte et les paramètres correspondants (notamment le rayon de courbure et le facteur de forme). La densité du composé est mesurée avec un pycnomètre. La tension de surface est calculée selon la formule suivante :

tension surface IFT= $(\rho_{liquide} - \rho_{milieu})g*Ro*2/\beta$

$\rho_{liquide}$ = densité du liquide

ρ_{milieu} = densité du milieu environnant

Ro = rayon de courbure de la goutte

β = facteur de forme de la goutte

Viscosité:

La viscosité est mesurée à 50°C avec un viscosimètre Brookfield (Fungilab alpha series) équipé d'un mobile cylindrique S27 tournant jusqu'à 100 tr/min. La température est

maintenue constante avec un système de régulation de température par une circulation d'eau.

Masse moléculaire moyenne en poids

La masse moléculaire moyenne en poids est déterminé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) selon OCDE (1996), *Test No. 118: Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography*, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, Éditions OCDE, Paris. Les conditions suivantes sont utilisées:

- 2 colonnes mixtes D (réf. 1110-6504) + 1 colonne 100Å (réf. 1110-6520) + 1 colonne 50Å (réf. 1110-6515), (7,8mm x 300mm) fournies par Agilent, la phase stationnaire étant un gel réticulé polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB)
- débit de la phase mobile (THF) : 1 ml/min
- température de colonne : 35°C
- détecteur: indice de réfraction
- calibration: standards polystyrène (Mw : 483.400, 215.000, 113.300, 51.150, 19.540, 10.110, 4.430, 2.930, 1.320, 575, 162 g/mol).

Imprimabilité :

La qualité de l'impression d'un objet 3D est déterminée visuellement sur un objet imprimé selon le fichier d'objet imprimable de la Figure 4 et une note de 0 à 5 est attribuée selon le barème suivant :

0 : aucun objet ne s'imprime

1 : l'objet est décollé tout ou partiellement de la plateforme

2 : l'objet est délaminé (une partie des couches est manquante)

3 : l'impression d'objets plats est correcte mais certaines formes sont manquantes ou déformées dans les objets complexes : reliefs écrasés, parois parallèles fusionnées

4 : l'impression de pièces géométriques simples est bonne mais les détails les plus difficiles à imprimer (portes à faux et portiques) sont manquants

5 : tous les détails de toute les pièces sont présents

Test de traction (Elongation, Contrainte à la rupture)

L'élongation et la contrainte à la rupture sont obtenus sur un objet imprimé selon le fichier d'objet imprimable de la Figure 1 avec un test de traction selon la norme ISO 527-5A :1993 avec une vitesse de traction de 500 mm/min.

Résistance à l'arrachement

La résistance à l'arrachement est obtenue sur un objet imprimé selon le fichier d'objet

imprimable de la Figure 3 selon la norme D624 type C, 2012 avec une vitesse de traction de 500 mm/min.

Dureté

La dureté a été mesurée sur un objet imprimé selon le fichier d'objet imprimable de la Figure 1 selon la norme ISO 868:2003 avec un duromètre de type A Shore. Les mesures ont été relevées après 5 secondes de contact entre la pointe de mesure et l'échantillon

Matériaux

Les matériaux utilisés dans les exemples sont décrits ci-dessous :

CN966 : uréthane diacrylate aliphatique ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 7 000 g/mol disponible auprès d'Arkema sous la référence CN966H90 (mélange commercial contenant 90% en poids de CN966 et 10% en poids de SR256 par rapport au poids du mélange)

IPGA : 2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl acrylate obtenu par réaction de trans-estérification entre le glycérol isopropylidène (Augeo SL 191, Solvay) et l'acrylate de méthyle (Arkema), avec un ratio molaire acrylate/alcool de 2 à 3, catalysée à l'acétylacétonate de Zirconium ($Zr(AcAc)_4$, Sachem). La réaction de trans-estérification est réalisée (8h) en ajoutant le catalyseur au milieu réactionnel sous agitation mécanique et en diminuant légèrement la pression au sein du réacteur afin de maintenir une température réactionnelle inférieure à 100°C. Le sous-produit de réaction (méthanol) est extrait par distillation via reflux d'un azéotrope méthanol/acrylate de méthyle. L'acrylate de méthyle résiduel est éliminé par stripping à pression réduite (< 100 mbar, 1h30). Le produit de réaction désiré IPGA est purifié par distillation à basse pression (< 15 mbar, 3h).

SR495B : polycaprolactone monoacrylate (2 motifs $-[O-(CH_2)_5-C(=O)]-$) ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 344 g/mol commercialisé sous la référence SR495B par Arkema

SR506D : isobornyl acrylate ayant une masse moléculaire de 208 g/mol commercialisé sous la référence SR506D par Arkema

SR256 : 2(2-éthoxyéthoxy)éthyl acrylate ayant une masse moléculaire de 188 g/mol commercialisé sous la référence SR256 par Arkema

TPO-L : éthyl(2,4,6-triméthylbenzoyl)phenyl phosphinate commercialisé sous la référence SpeedCure® TPO-L par Lambson

BPO : phényl bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxyde commercialisé sous la référence SpeedCure® BPO par Lambson

Exemple 1 : Compositions

Des compositions sont préparées en utilisant les composés détaillés dans le tableau ci-dessous (les quantités sont indiquées en % en poids par rapport au poids de la composition, la quantité de CN966 correspond à la quantité réelle d'oligomère et la quantité de SR256 correspond à la quantité de monomère introduite par le mélange commercial CN966H90).

[Tableau 1]

Composant	A)	B)			F)	G)	
	IPGA	SR495B	SR506D	SR256	CN966	TPO-L	BPO
M001 (Comp)	35	0	0	6	54	5	0
K049	15	20	0	6	54	5	0
K023	45	0	20	3	27	5	0
K040	15	25	25	3	27	5	0
K022	45	0	30	2	18	5	0
K048	25	25	35	1	9	5	0
M002 (Comp)	53	0	35	1	9	0	2
K054	28	20	40	1	9	0	2

Les monomères monofonctionnels (IPGA, SR495B et/ou SR506D) et l'oligomère (CN966 en mélange avec SR256) sont préchauffés séparément à 65°C. Sous agitation manuelle, l'oligomère est introduit dans un des monomères monofonctionnels (le plus important en %) et homogénéisé. Le reste des monomères est ensuite ajouté au mélange. Le photo-initiateur (TPO-L ou BPO) est introduit en dernier. On laisse la température du mélange redescendre à température ambiante (20-25°C).

Exemple 2 : Objets 3D

Des objets 3D ont été imprimés en utilisant les compositions de l'exemple 1 selon le fichier d'objet imprimable représentés aux Figures 1-4. Les impressions ont été réalisées sur une imprimante 3D de modèle Photon (imprimante LCD d'Anycubic). Le programme d'impression utilisé pour chaque exemple est détaillé dans le tableau ci-dessous (les couches d'adhésion sont les couches en contact avec la plateforme, également appelées « bottom layers »). Les pièces obtenues après impression sont soumises à une post-

cuisson sous lampe LED 12V équipée d'un banc convoyeur avec 10 passages à la vitesse de 5 m/min.

[Tableau 2]

	temps d'exposition par couche (s)	temps de pause entre les couches (s)	temps d'exposition des couches d'adhésion (s)	nombre de couches d'adhésion
M001 (Comp)	non-imprimable			
K049	30	6	120	3
K023	30	5	30	3
K040	30	6	120	3
K022	30	5	30	3
K048	30	6	120	3
M002 (Comp)	non-imprimable			
K054	60	10	120	3

Les propriétés des objets obtenus sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

[Tableau 3]

	Imprimabilité	Contrainte rupture (MPa)	Elongation (%)	Résistance à l'arrachement (N/mm)	Dureté (ShoreA)
M001 (Comp)	0	N.D	N.D	N.D	N.D
K049	5	1,2	76	11,5	43
K023	2	1,7	230	4	36
K040	5	2.7	101	2,5	39
K022	2	7,5	330	8	52
K048	5	1,1	143	5	34
M002 (Comp)	0	N.D	N.D	N.D	N.D
K054	5	2,7	180	N.D	45

Les objets imprimés avec les compositions K049, K040, K048 et K054 selon l'invention sont de bonne qualité et tous les détails de la pièce modèle sont présents. Ces objets présentent également une bonne élongation, un toucher souple et agréable ainsi que des propriétés mécaniques convenables. Ces objets sont obtenus avec des compositions comprenant 40 à 90% en poids de composant A) et de composant B) par rapport au poids de la composition et ayant un ratio massique entre le composant A) et le composant B) de 0,2 à 0,6.

Les objets imprimés avec les compositions K022 et K023 selon l'invention présentent une excellente élongation mais sont délaminés (une partie des couches est manquante). Ces objets sont obtenus avec des compositions comprenant 40 à 90% en poids de composant A) et de composant B) par rapport au poids de la composition et ayant un ratio massique entre le composant A) et le composant B) de 1,4 à 2,0. Ces exemples montrent que l'utilisation d'un composant B) comprenant au moins 15% en poids de monomère mou et hydrophile, comme le polycaprolactone acrylate et le 2(2-éthoxyéthoxy)éthyl acrylate, par

rapport au poids du composant B), permet d'améliorer la qualité de l'impression 3D d'objets souples et élastomériques.

Aucun objet n'a pu être imprimé avec la composition comparative M001, qui ne comprend pas une quantité suffisante de composant B).

Aucun objet n'a pu être imprimé avec la composition comparative M002, qui comprend une quantité trop élevée de composant A).

Revendications

1. Composition comprenant :

a) 5 à moins de 50%, en particulier 10 à 40%, plus particulièrement 15 à 30%, d'un composant A) qui est un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane ;

b) 10 à 75%, en particulier 15 à 70%, plus particulièrement 20 à 60%, d'un composant B) qui est un mono(méth)acrylate distinct de A) ;

c) 0 à moins de 45%, en particulier 1 à 40%, plus particulièrement 2 à 20%, d'un composant C) qui est un di(méth)acrylate ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 650 g/mol ;

d) 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, d'un composant D) qui est un tri(méth)acrylate ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 600 g/mol ;

e) 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, d'un composant E) qui est un téta(méth)acrylate ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw inférieure ou égale à 600 g/mol;

f) 5 à 80%, en particulier 8 à 55%, plus particulièrement 15 à 40%, d'un composant F) qui est un oligomère comprenant au moins deux groupes (méth)acrylates et ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw supérieure à 700 g/mol ;

g) 0 à 30%, en particulier 0 à 20%, d'un composant G) qui est un composé éthyléniquement insaturé distinct des composants A) à F) ;

h) 0,5 à 10% d'un composant H) qui est un amorceur ;

i) 0 à 30% d'un composant I) qui est un additif ;

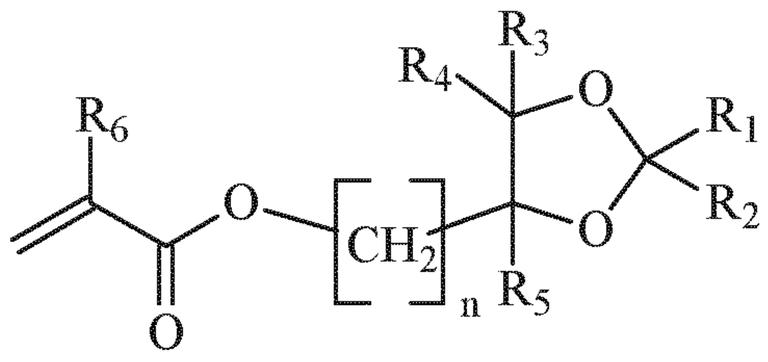
les % étant des % en poids par rapport au poids de l'ensemble des composants A) à I) ;

à condition que le poids total des composants A) et C) représente moins de 50% du poids de l'ensemble des composants A) à I).

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le poids total des composants A) et B) représente 30 à 90%, en particulier de 35 à 85%, plus particulièrement de 40 à 80%, plus particulièrement encore de 40 à 75%, du poids de l'ensemble des composants A) à H).

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le ratio massique entre les composants A) et B) est de 0,1 à 5, en particulier 0,2 à 2, plus particulièrement 0,3 à 1,5, plus particulièrement encore 0,4 à 1, encore plus particulièrement 0,5 à 0,8.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle le composant A) répond à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle

R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi H, alkyle en C1-C6, cycloalkyle en C5-C12 et alkylaryle ;

R_3, R_4, R_5 et R_6 sont indépendamment H ou méthyle ;

n est 1, 2, 3, 4 ou 5 ;

en particulier le composant A) répond à la formule (I) dans laquelle

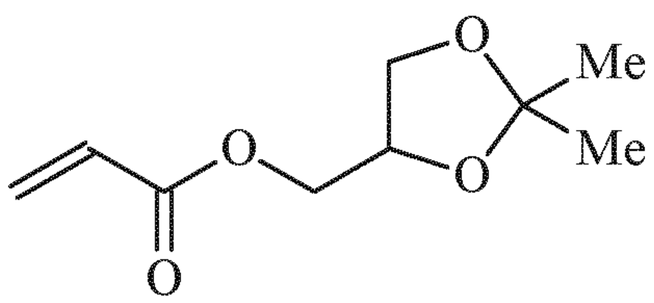
R_1 et R_2 sont indépendamment choisis parmi H, méthyle et éthyle, de préférence R_1 et R_2 sont méthyle ;

R_3, R_4 et R_5 sont H ;

R_6 est H ou méthyle, de préférence R_6 est H ;

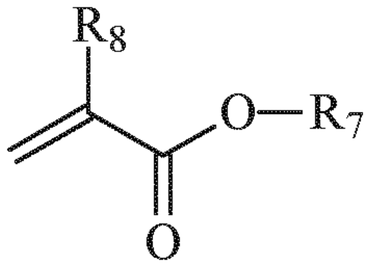
n est 1 ;

plus particulièrement le composant A) est représenté par la formule (Ia) suivante :



(Ia)

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le composant B) répond à la formule (II) suivante :



(II)

dans laquelle

R_7 est le résidu d'un monoalcool ou polyol choisi parmi un monoalcool ou polyol de type polyéther, un monoalcool ou polyol de type polyester, un monoalcool ou polyol de type polycarbonate, un monoalcool ou polyol aliphatique, un monoalcool ou polyol

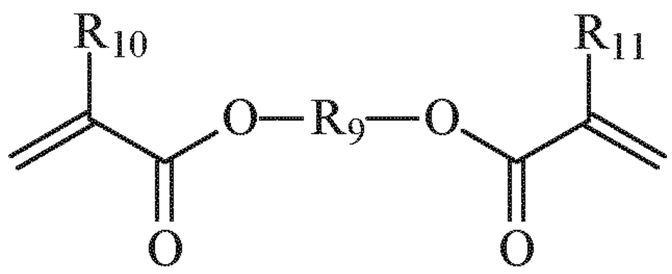
cycloaliphatique, un monoalcool ou polyol aromatique, et les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits monoalcools ou polyols ;
R_8 est H ou méthyle, en particulier R_8 est H.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le composant B) est choisi parmi un mono(méth)acrylate mou et hydrophile, un mono(méth)acrylate mou et hydrophobe, un mono(méth)acrylate dur et hydrophile, un mono(méth)acrylate dur et hydrophobe et leurs mélanges ;
en particulier le composant B) comprend un mono(méth)acrylate mou et hydrophile éventuellement en mélange avec un mono(méth)acrylate dur et hydrophobe ;
plus particulièrement, le composant B) comprend un monoacrylate mou et hydrophile éventuellement en mélange avec un monoacrylate dur et hydrophobe.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le composant B) comprend un monoacrylate mou et hydrophile comprenant un groupe hydroxyle, en particulier un polycaprolactone monoacrylate, éventuellement en mélange avec un monoacrylate ayant une Tg supérieure à 40°C, en particulier l'isobornyl acrylate.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle le composant B) comprend un mono(méth)acrylate ayant une tension de surface de 20 à 35 mN/m ; en particulier un mono(méth)acrylate choisi parmi tert-butyl cyclohexyl acrylate, isobornyl acrylate, tricyclodécane méthanol monoacrylate, isodécyl acrylate, triméthylcyclohexyl acrylate, triméthylcyclohexyl méthacrylate, 2-éthylhexyl acrylate, isooctyl acrylate, octyldécyl acrylate, tridécyl acrylate, lauryl acrylate, lauryl acrylate éthoxylé (4 unités ethoxy), isodécyl méthacrylate, tert-butylcyclohexyl méthacrylate, isobornyl méthacrylate, tricyclodécane méthanol monométhacrylate, un C12-C15 alkyl méthacrylate tel que lauryl méthacrylate et leur mélanges ; plus particulièrement le composant B) est l'isobornyl acrylate.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le composant C) répond à la formule (III) suivante :



(III)

dans laquelle
R_9 est le résidu d'un polyol choisi parmi un polyéther polyol, un polyester polyol, un

polycarbonate polyol, un polyol aliphatique, un polyol cycloaliphatique, un polyol aromatique, un polybutadiène polyol, un polydialkylsiloxane polyol et les dérivés alkoxylés, notamment éthoxylés et/ou propoxylés, desdits polyols ;
R_{10} et R_{11} sont indépendamment H ou méthyle, en particulier R_{10} et R_{11} sont H ;
en particulier R_9 est le résidu d'un polyéther polyol ou d'un polyol aliphatique éventuellement alkoxylé, notamment éthoxylé et/ou propoxylé ;
plus particulièrement R_9 est le résidu d'un polyéthylène glycol.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle le composant F) est un oligomère choisi parmi un uréthane (méth)acrylate, un époxy (méth)acrylate, un polyéther (méth)acrylate, un polyester (méth)acrylate et leurs mélanges, en particulier le composant F) est un uréthane diacrylate aliphatique.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la composition présente une Tg de 0 à 30°C, en particulier de 5 à 25°C.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la composition présente une viscosité à 50°C de 1 à 20 mPa.s, en particulier de 5 à 15 mPa.s.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la composition est une composition d'encre, de revêtement, de mastic, d'adhésif, de moulage, de plaque encreuse ou une composition pour l'impression 3D ; en particulier une composition pour l'impression 3D.

14. Procédé pour la fabrication d'un produit réticulé, caractérisé en ce qu'il comprend la réticulation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, en particulier en exposant la composition à un rayonnement, plus particulièrement à des rayons UV, proche UV, visible, infrarouge ou proche-infrarouge ou à un faisceau d'électrons.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le produit réticulé est une encre, un revêtement, un mastic, un adhésif, un matériau moulé, une plaque encreuse ou un objet 3D, en particulier un objet 3D.

16. Procédé pour la fabrication d'un objet 3D, comprenant l'impression d'un objet 3D en utilisant la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 ; en particulier l'impression d'un objet 3D en continu ou couche par couche.

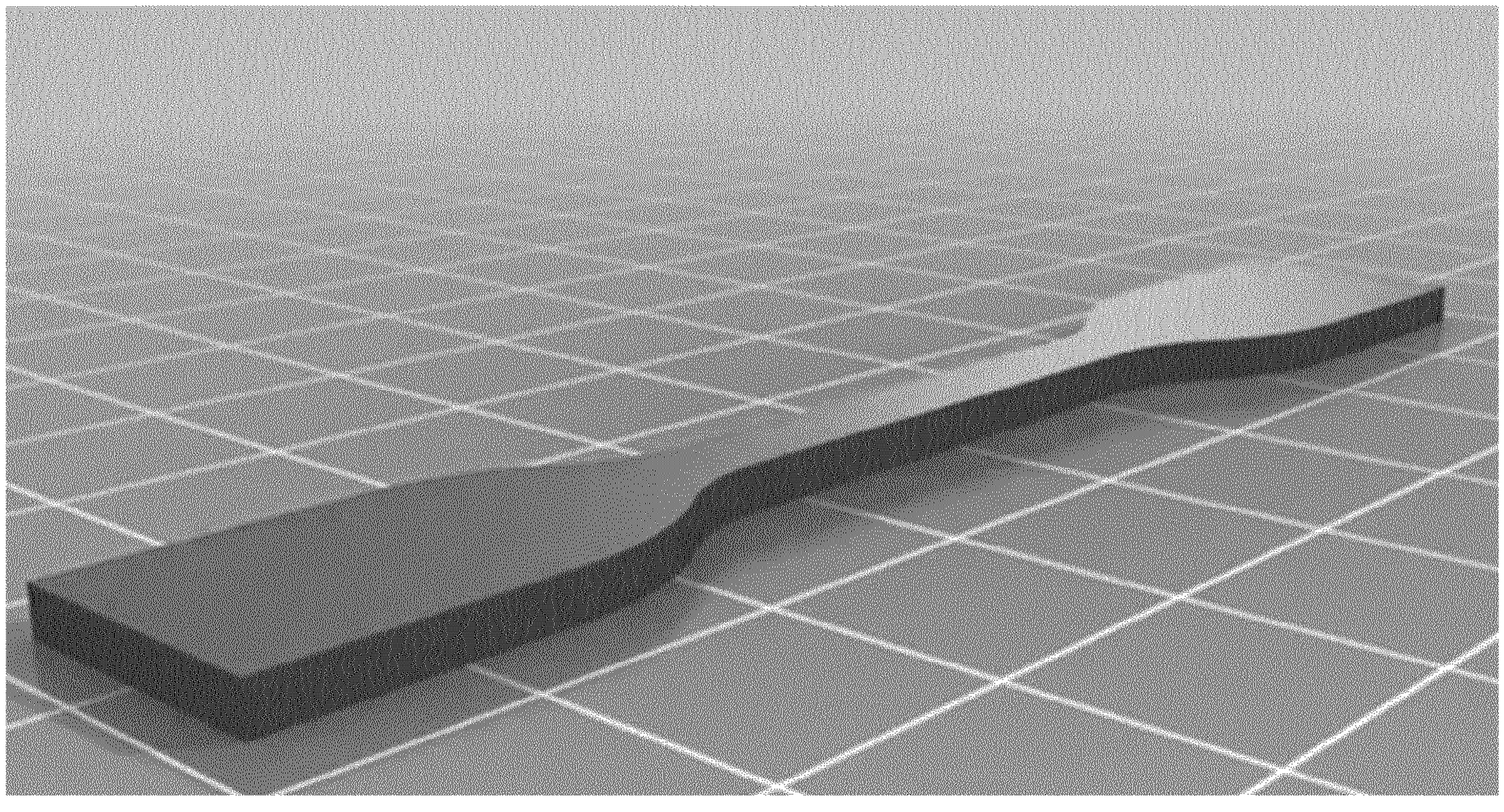
17. Produit réticulé obtenu par la réticulation de la composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou selon le procédé décrit à l'une quelconque des revendications 14 à 16.

18. Produit réticulé selon la revendication 17, caractérisé en ce le produit réticulé est une encre, un revêtement, un mastic, un adhésif, un matériau moulé, une plaque encreuse ou un objet 3D, en particulier un objet 3D.

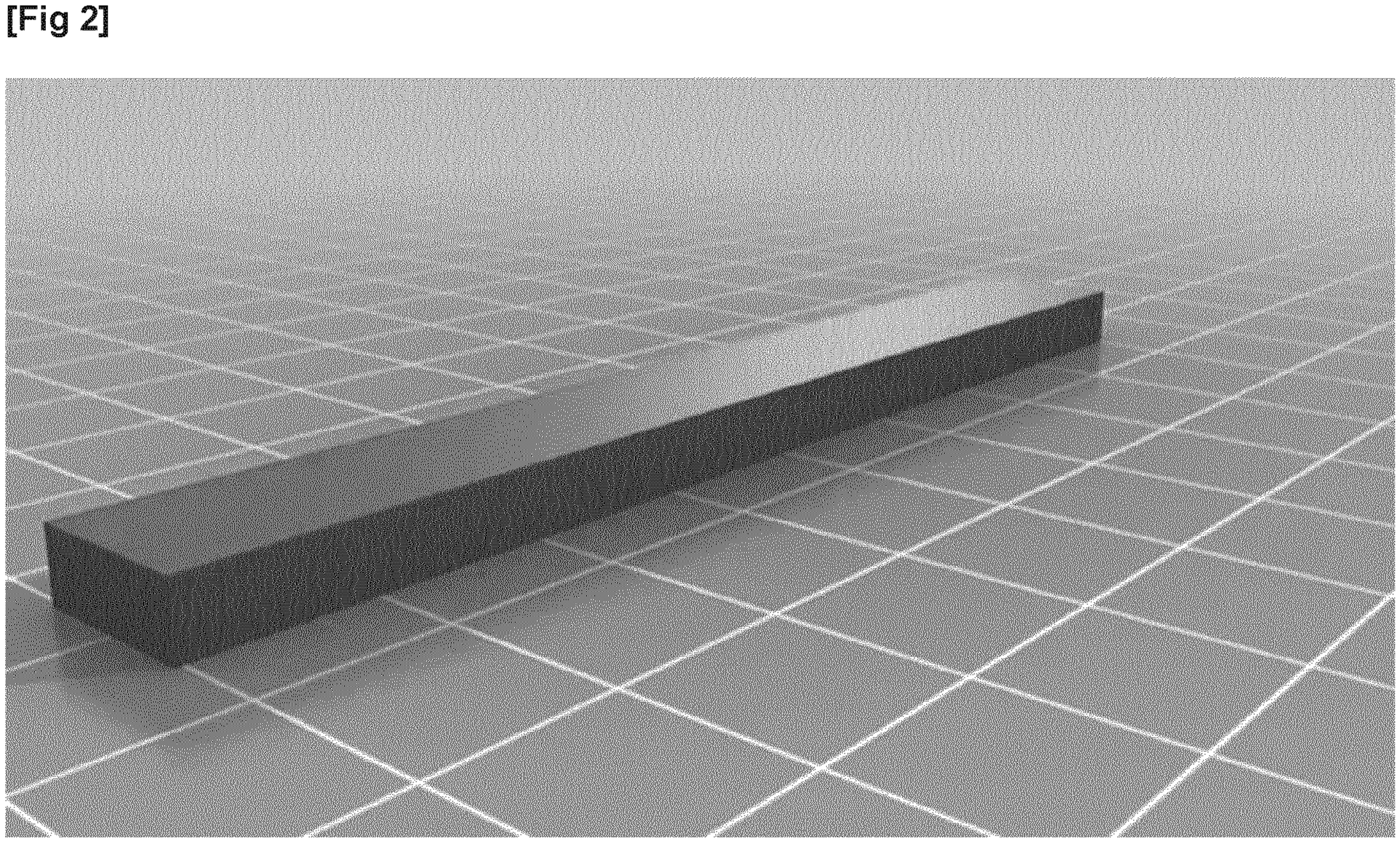
19. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour l'obtention d'une encre, d'un revêtement, d'un mastic, d'un adhésif, d'un matériau moulé, d'une plaque encreuse ou d'un objet 3D, en particulier d'un objet 3D.

20. Utilisation d'un mono(méth)acrylate comprenant un cycle 1,3-dioxolane dans une composition pour l'impression 3D.

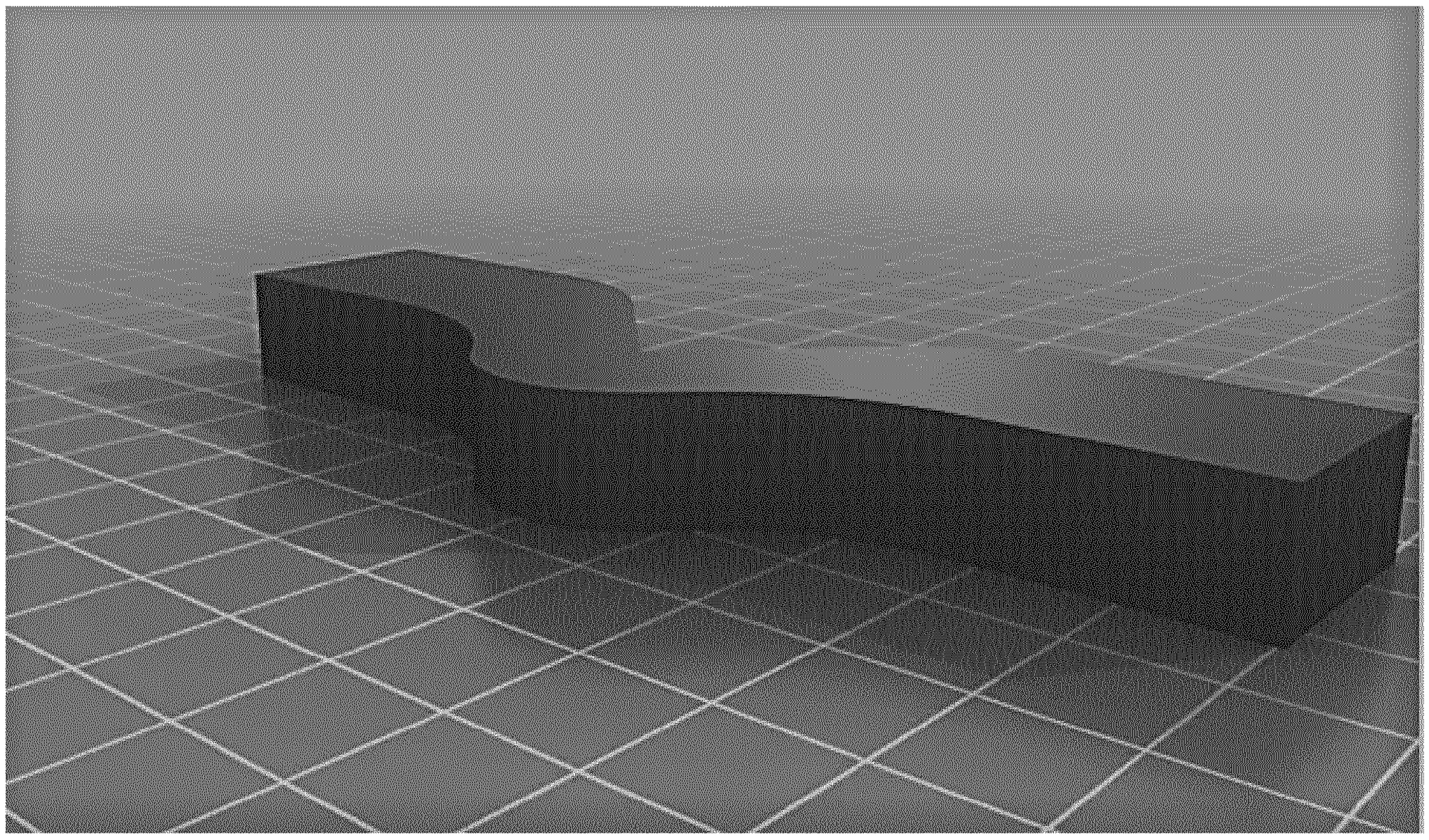
[Fig 1]



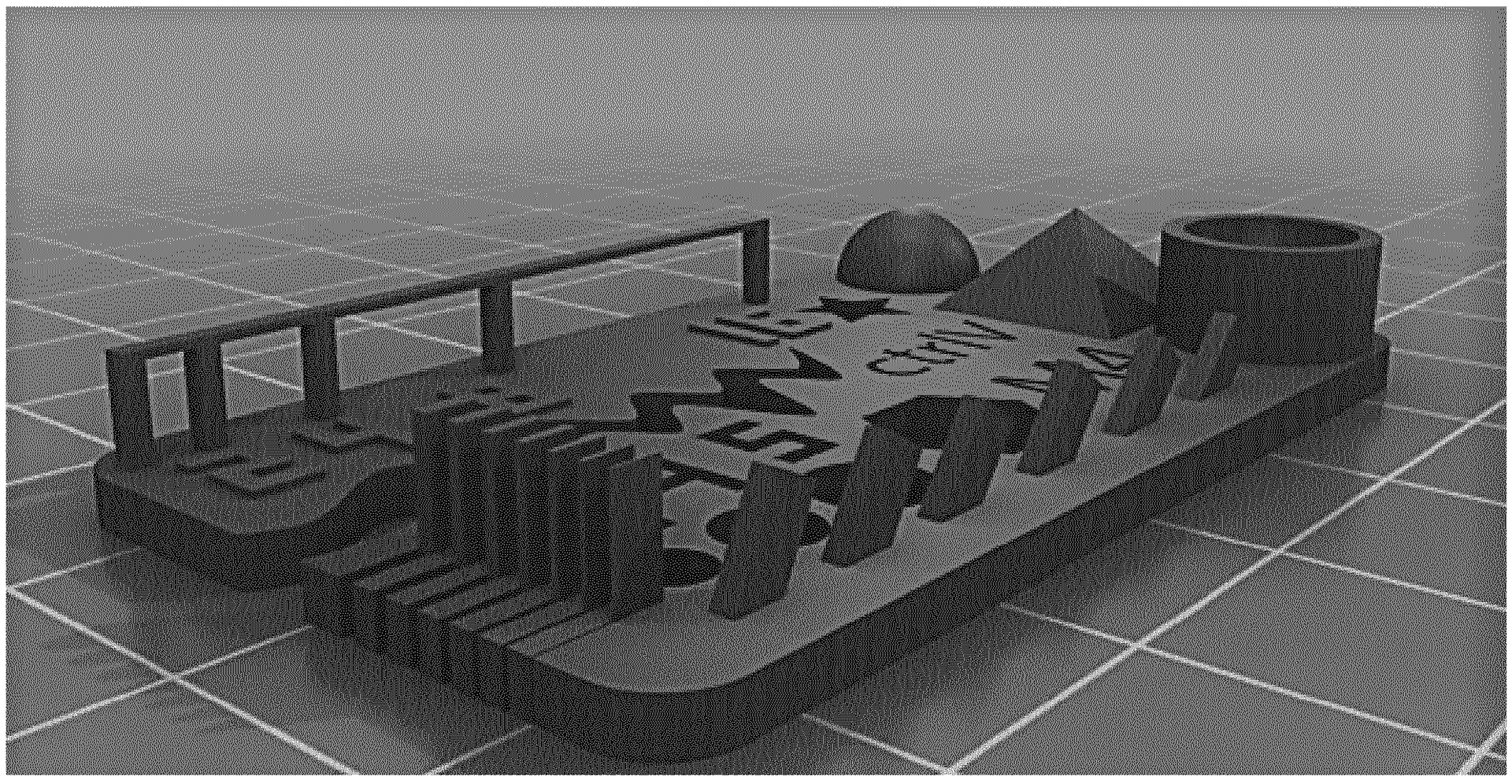
[Fig 2]



[Fig 3]



[Fig 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/087606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B33Y 70/00(2020.01)i; ***C08F 2/48***(2006.01)i; ***C08F 220/18***(2006.01)i; ***C08F 220/28***(2006.01)i; ***C08F 222/10***(2006.01)i; ***B29C 64/10***(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B33Y; C08F; B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 3431519 A1 (MAXELL HOLDINGS LTD [JP]; MIMAKI ENG CO LTD [JP]) 23 January 2019 (2019-01-23)	20
A	paragraphs [0001] - [0004], [0009], [0024] - [0025], [0026] - [0030], [0035]; example 7	1-19
A	US 2012149797 A1 (NAKAMURA IPPEI [JP] ET AL) 14 June 2012 (2012-06-14) paragraphs [0024] - [0026]; example 6	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2021	**16 April 2021**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Plehiers, Mark** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/087606

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 3431519 A1	23 January 2019	CN 108713033 A	26 October 2018
		EP 3431519 A1	23 January 2019
		JP 6812116 B2	13 January 2021
		JP 2017165804 A	21 September 2017
		US 2020291161 A1	17 September 2020
		WO 2017159358 A1	21 September 2017
US 2012149797 A1	14 June 2012	AT 518923 T	15 August 2011
		EP 1803784 A2	04 July 2007
		EP 2383314 A1	02 November 2011
		US 2007146430 A1	28 June 2007
		US 2010298494 A1	25 November 2010
		US 2012149797 A1	14 June 2012

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2020/087606

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. B33Y70/00 C08F2/48 C08F220/18 C08F220/28 C08F222/10
B29C64/10
ADD.
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B33Y C08F B29C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 3 431 519 A1 (MAXELL HOLDINGS LTD [JP]; MIMAKI ENG CO LTD [JP]) 23 janvier 2019 (2019-01-23)	20
A	alinéas [0001] - [0004], [0009], [0024] - [0025], [0026] - [0030], [0035]; exemple 7	1-19

A	US 2012/149797 A1 (NAKAMURA IPPEI [JP] ET AL) 14 juin 2012 (2012-06-14) alinéas [0024] - [0026]; exemple 6	1-20

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 avril 2021	16/04/2021

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Plehiers, Mark

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2020/087606

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3431519 A1	23-01-2019	CN 108713033 A	26-10-2018
		EP 3431519 A1	23-01-2019
		JP 6812116 B2	13-01-2021
		JP 2017165804 A	21-09-2017
		US 2020291161 A1	17-09-2020
		WO 2017159358 A1	21-09-2017
US 2012149797 A1	14-06-2012	AT 518923 T	15-08-2011
		EP 1803784 A2	04-07-2007
		EP 2383314 A1	02-11-2011
		US 2007146430 A1	28-06-2007
		US 2010298494 A1	25-11-2010
		US 2012149797 A1	14-06-2012