



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1002713A3

NUMERO DE DEPOT : 8900841

Classif. Internat.: C08F

Date de délivrance : 14 Mai 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 04 Aout 1989 à 15h25
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : EDISON POLYMER INNOVATION CORPORATION (EPIC)
East Royalton Road 3505 Suite 150 Broadview Heights, OHIO(ETATS-UNIS D'AMERIQUE)

représenté(e)(s) par : DE PALMENAER Roger, BUREAU VANDER HAEGHEN, Rue
Colonel Bourg 108A, B-1040 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : COMPOSITION DE POLYMERE DURCISSABLE AUX U.V.

INVENTEUR(S) : Kaszas Gabor, Cameron Street 348, Corunna, Ontario (CA);Puskas Judit
Eva, Cameron Street 348, Corunna, Ontario (CA);Kennedy Joseph Paul, St. Andrews Dr.
510, Akron, Ohio (US)

Priorité(s) 05.08.88 US USA 228493

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 14 Mai 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :


WUYTS L.
Directeur.

Composition de polymère durcissable aux U.V.

Domaine technique

La présente invention concerne des compositions durcissables à partir desquelles on peut préparer des revêtements et d'autres articles intéressants. De façon plus particulière, l'invention
5 concerne des compositions durcissables sous l'effet d'un rayonnement à haute énergie, qui sont flexibles ou souples et qui ont l'aptitude d'adhérer de façon tenace à des surfaces de supports ou subjectiles sur
10 lesquels on les dispose.

De façon spécifique, la présente invention concerne des mélanges de polymères de base polyisobutyléniques, téléchéliques, linéaires et à trois
branches, qui sont coiffés par des radicaux acrylate
15 ou des radicaux acrylate substitués, en combinaison à certains diluants réactifs contenant des esters du type acrylate substitué ou du type acrylate, multifonctionnels ; ainsi qu'à des polymères de base constitués de copolymères à blocs qui comprennent
20 des blocs de polyisobutylène et des blocs de polydiène, subséquentment modifiés pour porter de multiples radicaux acrylate ou radicaux acrylate substitué, en combinaison à des diluants de ce genre, que
25 l'on peut réticuler par un rayonnement à haute énergie.

Arrière-plan de l'invention

Depuis longtemps existe le besoin industriel de polymères souples ou flexibles qui manifestent une bonne résistance chimique, thermique et à l'humidité et qui sont relativement imperméables aux gaz sous la forme de pellicules. Bien que l'on ait développé ou mis au point divers polymères, qui manifestent une ou plusieurs des caractéristiques de ce genre, on a découvert peu de polymères qui font preuve de la plupart ou de la totalité d'entre elles. En outre, certains des polymères qui possèdent des caractéristiques englobant au moins certaines de celles décrites ci-dessus, sont indésirablement cassants ou fragiles et ne conviennent pas à des applications où la matière est soumise à des contraintes ou sollicitations mécaniques ou où une bonne adhérence au support ou subjectile est nécessaire. Dans l'industrie des produits électroniques, par exemple, la création de microprocesseurs et de microcircuits en général a créé un besoin de pellicules protectrices qui adhèrent fermement aux supports sur lesquels on les dépose, qui sont suffisamment souples ou flexibles pour résister aux contraintes ou sollicitations mécaniques, qui sont stables du point de vue thermique et qui sont imperméables à l'humidité et aux substances réactives présentes dans l'atmosphère ambiante à laquelle ces pellicules sont exposées. Au surplus, dans le domaine médical, en particulier en rapport avec des dispositifs comme des revêtements de fils pour pacemakers, il est nécessaire de disposer de matières chimiquement inertes, fortement adhérentes, que l'on peut utiliser à titre de revêtements protecteurs pour des dispositifs de ce genre. En outre, nombreuses sont les applications de produits d'étanchéité et de substances adhésives de

caractère spécial , qui pourraient tirer bénéfice des compositions polymères possédant les caractéristiques souhaitables décrites plus haut.

5 Dans un récent passé, on a porté un intérêt
considérable à des revêtements durcissables sous l'
effet d'une énergie élevée, comme ceux à base de
polyesters et de polyéthers coiffés de fonctions
acrylate et méthacrylate, en combinaison à divers
10 esters du type méthacrylate ou acrylate de faible
poids moléculaire. Cependant, malheureusement, les
compositions réticulées que l'on peut obtenir à
partir de matériaux de ce genre reflètent les pro-
priétés de leur polymère de base , et ces dernières
propriétés font couramment défaut à un ou plusieurs
15 égards par rapport aux propriétés recherchées, telles
que précédemment décrites, particulièrement quant à
la souplesse ou flexibilité. On a tenté d'incorporer
divers caoutchoucs polaires, comme des hydrocarbures
fluorés ou fluorocarbones et des caoutchoucs du type
20 nitrile ; cependant, les tentatives de ce genre n'ont
pas été complètement couronnées de succès. Des caout-
choucs non polaires , comme le polyisobutylène, n'ont
jusqu'à ce jour pas été utilisés dans des composi-
tions durcissables par la lumière ultraviolette,
25 éventuellement en raison de leur inertie chimique,
une caractéristique qui gêne leur incorporation à
un réseau d'acrylate. En plus, même lorsque des poly-
isobutylènes coiffés d'acrylate ou de méthacrylate
sont réticulés par eux-mêmes sous l'effet d'un rayon-
30 nement UV, ils manifestent des taux inacceptables
de fractions extractibles, vraisemblablement en
raison de la mobilité réduite des polyisobutylènes
coiffés lorsque la réaction de réticulation se dé-
roule. Ceci limite apparemment leur aptitude à
35 participer à la réaction de réticulation et les rend

plus vulnérables à l'extraction.

Description de l'invention

Par conséquent, à la lumière de ce qui précède, le premier aspect de l'invention réside dans
5 une composition polymère réticulable sous l'effet d'un rayonnement à énergie élevée.

Un second aspect de l'invention réside dans des acrylates de polyisobutylène, le terme "acrylate"
10 "ou "acrylates", comme on les utilise dans le présent mémoire, selon le cas, désignant un radical acrylate lui-même ou un radical acrylate substitué, tel que, par exemple, le méthacrylate ; en mélange, en combinaison, à un diluant réactif comprenant un ester du type acrylate multifonctionnel dans
15 lequel les composants ont été réticulés par exposition à un rayonnement à haute énergie, comme un rayonnement ultraviolet, UV, un rayonnement lumineux ou à un rayonnement dû à un faisceau d'électrons, F.E.

La présente invention a aussi pour objet une
20 composition polymère, réticulée, souple ou flexible, qui fait preuve d'une absorption d'eau extrêmement faible et d'une imperméabilité substantielle à l'humidité et aux gaz ambiants en contact avec la composition concernée.

L'invention a également pour caractéristique
25 des pellicules polymères qui adhèrent de façon tenace à des supports ou subjectiles sur lesquels on les a appliquées.

L'invention a encore pour objet supplémentaire
30 un polymère réticulé par les UV, qui convient à la protection de composants électroniques, mais également intéressants à titre d'agent ou produit d'étanchéité ou d'agent ou de produit adhésif et qui comporte des applications biomédicales.

35 L'invention a encore pour objet des composi-

tions polymères souples ou flexibles, transparentes, sensiblement sans solvant, durcissables aux UV, qui sont relativement inertes du point de vue chimique.

On parvient aux objets et caractéristiques
5 ci-dessus et à bien d'autres encore de la présente invention par l'intermédiaire d'une composition polymère caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (i) Un polymère choisi dans le groupe formé par un polymère de polyisobutylène téléchélique com-
10 portant 2 ou 3 radicaux acrylate terminaux, et un copolymère à blocs comprenant un bloc médian de polyisobutylène et des blocs terminaux de polydiène , qui porte de multiples radicaux acrylate fonctionnels en temps que
15 constituants , et
- (ii) un diluant réactif.

Les objets qui précèdent et d'autres caractéristiques encore de la présente invention résident dans un procédé de préparation d'une composition
20 polymère réticulée , caractérisé en ce que l'on expose à un rayonnement de haute énergie :

- (i) un polymère choisi dans le groupe constitué d'un polymère de polyisobutylène téléchélique comportant 2 ou 3 radicaux acrylate terminaux
25 et un copolymère à blocs comprenant un bloc médian de polyisobutylène et des blocs terminaux de polydiène , portant de multiples groupes acrylate fonctionnels en tant que constituants ,
- 30 (ii) un diluant réactif.

Description détaillée de l'invention

On peut faire durcir les polymères selon l'invention par l'intermédiaire d'un rayonnement à haute
35 énergie, en particulier un rayonnement UV, ou un

rayonnement à faisceau d'électrons, pour former des réseaux sensiblement complets. Les rapports de gonflement obtenus par immersion des matériaux dans des solvants est faible, indiquant l'existence de gels réticulés. Des pellicules des matériaux coulées sur des surfaces de verre, de Teflon, d'acier inoxydable et d'aluminium, durcies par un rayonnement UV, par exemple, sont essentiellement transparentes et adhèrent de façon tenace aux surfaces. Des pellicules en matériaux de ce genre sont dépourvues de trous d'épingle et manifestent des transitions à températures basses et élevées qui indiquent une morphologie à domaine séparé de segments de polyisobutylène mous en combinaison avec des segments d'acrylate durs. L'absorption d'eau de revêtements obtenus à partir des matériaux qui sont fortement hydrophobes est négligeable.

Des polymères selon l'invention se composent d'un polymère de base qui a été réticulé par des diluants réactifs. La réticulation se réalise en exposant des mélanges de ce genre à un rayonnement à haute énergie, en présence de photosensibilisateurs aux UV appropriés, dans le cas d'un rayonnement UV.

Des polymères de base qui conviennent comprennent des polyisobutylènes linéaires et téléchéliques à trois branches, dont les extrémités ont été coiffées de radicaux acrylate ou acrylate substitué. La préparation de polyisobutylènes téléchéliques dihydroxylés et trihydroxylés a été antérieurement décrite, respectivement, dans le Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 18, page 3177 et suiv. (1980), et dans le Journal of Applied Polymer Science, vol. 33, pages 2449 et suiv. (1987). On peut préparer les esters du type acrylate correspondants à partir de chlorure d'acryloyle ou de

chlorure de méthacryloyle, en utilisant des techniques bien connues des spécialistes.

Cependant, d'autres polymères de base appropriés comprennent des polymères de polyisobutylène
5 téléchéliques que l'on a fait réagir sur divers monomères diéniques pour engendrer des copolymères à blocs comprenant des segments de polyisobutylène et des segments de polydiène. Des copolymères de ce genre et des procédés pour les préparer sont décrits
10 dans la demande de brevet, numéro de série des E.U.A. 208.374, intitulée "Elastomères thermoplastiques améliorés", dont les inventeurs sont Gabor Kaszas, Judit E. Puskas et Joseph P. Kennedy. De tels copolymères sont subséquentement séquentiellement
15 soumis à une hydroboration, une oxydation et finalement une estérification, à nouveau avec du chlorure d'acryloyle ou du chlorure de méthacryloyle, également de manières bien connues des spécialistes de la technique, de façon à engendrer des copolymères
20 possédant des radicaux acrylate attachés aux blocs polydiène des copolymères.

Bien que n'importe lesquels des polymères de base qui précèdent conviennent à la préparation des polymères réticulés conformes à l'invention, l'utilisation de polymères de base qui comprennent des
25 polyisobutylènes que l'on a fait réagir sur des monomères diéniques pour engendrer des copolymères à blocs, de la manière précédemment décrite, en particulier ceux dans lesquels les blocs de polydiène sont au moins partiellement cyclisés, convient particulièrement bien aux fins de la présente invention, étant donné que l'insaturation fournie par la partie polydiénique des copolymères assure l'existence de
30 plus de sites pour la fixation de fonctions acrylate que ceux fournis par des homopolymères de polyiso-

butylène téléchéliques , à terminaison d'acrylate.
Ces copoly ères à blocs d'acrylate polyfonctionnels
sont capables d'engendrer des réseaux particulière-
ment fortement réticulés et l'emploi de copolymères
5 de ce genre est, par conséquent, l'une des formes de
réalisation préférées de l'invention.

Les diluants réactifs auxquels on se réfère
dans le présent mémoire sont des esters du type
acrylate multifonctionnels, appelés ''réactifs''
10 étant donné qu'ils inter-réagissent sur les poly-
mères de base avec lesquels on les mélange pour
former un réseau réticulé par irradiation. Des esters
de ce genre peuvent simplement contenir des chaînes
hydrocarbonées dans leur structure, auquel cas on
15 peut les représenter par la formule générale $R-(Acr)_n$
où R représente une chaîne hydrocarbonée, comportant
d'environ 2 à 20 atomes de carbone ; Acr représente
un radical acrylate, le terme ''acrylate'' tel qu'on
l'utilise dans le présent mémoire étant utilisé pour
20 désigner , selon le cas, à la fois un radical acrylate
aussi bien qu'un radical méthacrylate, ou tout autre
acrylate substitué ; et n est un nombre entier posi-
tif dont la valeur varie de 2 à 5. Cependant, des
esters de ce genre peuvent également comprendre des
25 polyéthers dans leur structure, auquel cas on peut
les représenter par la formule générale $(RO)_m-(Acr)_n$
dans laquelle $(RO)_m$ représente un polyéther, par
exemple de l'oxyde de polyéthylène et m représente
un nombre entier positif dont la valeur varie de 1 à
30 5, cependant que Acr représente un radical acrylate
et n est un nombre entier positif dont la valeur
varie de 2 à 5.

Bien que l'on ne s'y limite nullement, des
diluants réactifs peuvent comprendre des matières
35 telles que les suivantes: diacrylate d'hexanediol ,

diméthacrylate d'hexanediol, triacrylate de triméthylolpropane, triméthacrylate de triméthylolpropane, tétraacrylate de pentaérythritol, tétraméthacrylate de pentaérythritol et d'autres encore.

5 Le rapport du polymère de base au diluant réactif présent peut être amené à varier entre des limites assez larges ; cependant, il a été déterminé que des matériaux , y compris des pellicules, qui possèdent des propriétés particulièrement souhaitables, sont formés lorsque le diluant réactif représente d'environ 10 pourcent à 20 pourcent, en poids, du poids du polymère de base mis en oeuvre.

15 L'un des avantages principaux des polymères selon l'invention est dû au fait que, dans de nombreuses circonstances, il n'est pas nécessaire de recourir à des solvants pour préparer des articles intéressants, y compris des pellicules coulées, à partir de ces polymères. Pour cette raison, on évite des problèmes de pollution de l'environnement, comme aussi bien que les coûts entraînés par la réalisation de systèmes de récupération de solvants et les pertes de solvants concomitantes. Qu'un solvant soit ou non requis, dépend cependant de facteurs tels que la structure chimique du diluant réactif, de la nature du polymère de base, du poids moléculaire de ce dernier et de facteurs ou caractéristiques similaires.

25 Eu égard au poids moléculaire, par exemple, on a constaté que lorsque le polymère de base possédait un poids moléculaire moyen en nombre, \bar{M}_n , inférieur à environ 5000, aucun solvant n'était nécessaire, étant donné que le polymère de base liquide était sensiblement miscible au diluant réactif liquide auquel il était combiné. Dans les cas où le \bar{M}_n était d'environ 5000 à 10.000, cependant, on a constaté qu'il convenait d'ajouter de 5 pourcent à

50 pourcent , en poids, sur base du poids du polymère de base présent, d'un solvant, afin de réduire la viscosité du mélange à une plage optimale. Les faits de savoir si un solvant est nécessaire ou n'est pas nécessaire et de connaître la quantité de solvant nécessaire, peuvent se déterminer aisément par une simple expérimentation. Dans de nombreuses circonstances, il a été découvert qu'une plage de proportions de solvants de 10 pourcent à 20 pourcent, en poids, sur base du poids du polymère de base présent, confèrait la viscosité appropriée, par exemple, pour la formation de pellicules. Cependant, lorsque les valeurs \bar{M}_n sont supérieures à environ 10.000, une séparation de phases du diluant réactif du polymère de base peut s'opérer en conséquence de l'immiscibilité du polymère de base relativement non polaire au diluant réactif relativement polaire. La séparation de phases est normalement à éviter, en raison du fait qu'elle peut avoir un effet préjudiciable sur des pellicules ou d'autres articles produits à partir des composants, entraînant une séparation excessive des réactifs et, par conséquent, une interférence avec la réaction de réticulation souhaitée.

Des solvants appropriés comprennent des hydrocarbures aromatiques en C_6 à C_8 , de préférence choisis parmi le xylène et le toluène, des hydrocarbures aliphatiques en C_5 à C_8 , de préférence l'hexane, des hydrocarbures halogénés en C_1 à C_2 , de préférence choisis parmi le chlorure de méthyle et le tétrachlorure de carbone et leurs mélanges, qui sont capables de dissoudre le polyisobutylène.

Pour la préparation de matériaux réticulés à partir des polymères de base et des diluants réactifs de l'invention, par exposition à un rayonnement UV, on ajoute un sensibilisateur aux UV, par exemple,

la 2,2-diméthoxy-2-phényl-acétophénone, au mélange de réaction du polymère de base de polyisobutylène et du diluant réactif, pour conférer une sensibilité aux ultraviolets. La quantité de sensibilisateur nécessaire, bien que dépendant de la nature des composants utilisés dans le système à réticuler, comme aussi des caractéristiques de sensibilisation de l'agent sensibilisateur, constituera normalement d'environ 1 pourcent à environ 10 pourcent, en poids, sur base du poids du polymère de base utilisé, environ 5 pourcent produisant des résultats souhaitables dans la plupart des circonstances. L'incorporation du sensibilisateur aux UV dans le mélange est quelquefois facilitée par la dissolution du sensibilisateur dans le chlorure de méthylène, le tétrachlorure de carbone, ou tout autre solvant convenable.

Après l'addition de l'agent de sensibilisation souhaitable, on peut induire la réticulation par l'exposition du mélange réactionnel, de préférence sous une atmosphère d'azote, à de la lumière ultraviolette, par exemple, pendant une durée de 10 à 30 secondes, dans une unité à lumière ultraviolette, comme une unité Portacure F 1500, une marque de fabrique de la société American Ultraviolet Company, d'une unité de rayonnement d'UV. Cependant, le durcissement peut également être induit en exposant le mélange réactionnel à un rayonnement à haute énergie, par exemple le rayonnement d'un faisceau d'électrons, auquel cas, il n'est pas nécessaire d'utiliser un agent de sensibilisation.

Les réactions et les procédés utilisés au cours de la préparation des polymères de base décrits dans ce qui précède, impliquent fréquemment l'application de chaleur aux composants réactionnels à une certaine étape du traitement. De plus, les compo-

sants manifestent fréquemment des tendances réactionnelles, même aux températures ambiantes. Afin d'éviter une réticulation prématurée qui pourrait se produire par suite de cette tendance, il est
5 par conséquent fréquemment souhaitable d'ajouter un composé stabilisant aux composants réactionnels, tels que, par exemple, le 1,3,5-triphénylverdazyle. Dans des cas de ce genre, l'utilisation d'environ 1
10 pourcent en poids du composé stabilisant, par rapport au poids du polymère de base présent, est normalement adéquate à cette fin.

Les polymères réticulés ainsi obtenus comprennent des réseaux composites qui englobent une phase continue de polymère de base molle, dans laquelle
15 est interdispersée une phase distincte de polyacrylate relativement dure. L'absorption d'eau de pellicules préparées à partir des matériaux selon l'invention est négligeable, à savoir inférieure à 5 pourcent, et les polymères manifestent un degré
20 élevé de stabilité thermique, c'est-à-dire jusqu'à environ 350°C. La partie du polymère de base des compositions présente une température de transition vitreuse, T_g , inférieure à environ -70°C, tandis que la partie de polyacrylate manifeste une T_g d'environ 60°C à 80°C, valeurs qui assurent l'existence
25 de matériaux polymères souples ou flexibles, tenaces. Des pellicules claires, transparentes, préparées à partir des matériaux précités, conservent leur souplesse ou flexibilité, même après entrée en contact
30 avec des produits chimiques destructeurs, tels que l'acide sulfurique concentré ou la soude caustique concentrée et, de façon étonnante, elles manifestent un gonflement aux solvants extrêmement faible, même après exposition à des solvants tels que l'heptane
35 et le benzène. Les caractéristiques de faible gonfle-

ment des matériaux sont extrêmement bénéfiques, étant donné qu'elles garantissent que les matières ne seront pas affectées de façon préjudiciable dans des applications où leur exposition à des solvants est
5 inévitable.

Bien que l'invention ne s'y limite pas en nature, les exemples qui suivent l'illustrent néanmoins.

EXEMPLE 1

10 On dissout approximativement 5 g d'un polyisobutylène téléchélique, coiffé d'acrylate, bifonctionnel Acr-PIB-Acr, dans 5 ml de tétrachlorure de carbone et 0,5 g de triacrylate de triméthylolpropane, TMP-TA. Le \bar{M}_n du polymère de base de polyisobutylène est de 17.000. On ajoute ensuite 1 ml
15 d'une solution à 20 pourcent, en poids, de 2,2-diméthoxy-2-phényl-acétophénone, un agent de sensibilisation aux UV, dans du tétrachlorure de carbone. On verse la matière dans une cuvette de pesée en
20 aluminium et on évapore le solvant en conservant d'abord la matière sous hotte à la température ambiante, puis en lui faisant subir un séchage dans un four à convection sous atmosphère d'azote à 55°C. Après dissolution du récipient d'aluminium dans de
25 l'hydroxyde de sodium concentré, on irradie la pellicule ainsi obtenue pendant 30 secondes à l'aide d'une unité de durcissement aux UV Portacure F 1500. La pellicule ainsi obtenue est relativement claire et possède une résistance à la traction de 4 kg/cm² et
30 un allongement de 125 pourcent. L'absorption d'eau est sensiblement de 0 pourcent.

EXEMPLE 2

Au cours d'une autre expérience, on dissout 5 g d'un polymère Acr-PIB-Acr bifonctionnel possédant un \bar{M}_n de 17.000 dans 5 ml de tétrachlorure de
35

carbone , en même temps que 1 g de triacrylate de triméthylolpropane TMP-TA. On ajoute ensuite 1 ml d'une solution à 20 pourcent du photosensibilisateur de l'exemple 1 , en solution dans du tétra-
5 chlorure de carbone et on verse la solution ainsi obtenue dans une cuvette d'aluminium et on l'irradie pendant 30 secondes , de la manière décrite à l'exemple 1. La pellicule obtenue est hétérogène, c'est-à-dire qu'elle laisse apercevoir une sépara-
10 tion de phases, probablement due à la quantité relativement importante de TMP-TA polaire, comme aussi à la valeur relativement élevée du \bar{M}_n . Le produit est sensiblement inapproprié et, par conséquent, on ne teste pas physiquement la pellicule.

15

EXEMPLE 3

Dans une autre expérience, on combine un polymère téléchélique , coiffé de méthacrylate, MetAcr-PIB-MetAcr, avec un \bar{M}_n de 3000, à 0,5 g de TMP-TA. On ajoute ensuite 1 ml d'une solution à 20 pourcent
20 du photosensibilisateur de l'exemple 1 dans du tétrachlorure de carbone et on réalise l'irradiation pendant 20 secondes de la manière précédemment décrite. On obtient ainsi une pellicule transparente, légèrement jaune, dont l'essai physique révèle une résistance à la traction d'environ 8,3 kg/cm² et un allongement de 120 pourcent. L'absorption d'eau de
25 la matière est d'environ 5 pourcent, en poids. Cet exemple illustre la manière conformément à laquelle on peut fabriquer une pellicule intéressante à partir d'une composition sensiblement sans solvant.
30

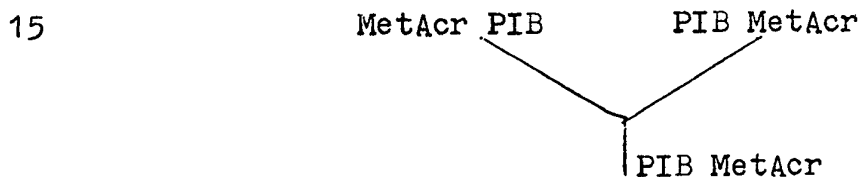
EXEMPLE 4

Dans un autre exemple encore, on combine 5 g de MetAcr-PIB-MetAcr possédant un \bar{M}_n d'environ 3000, à 1 g de TMP-TA, et 1 ml d'une solution à 20 pour-
35 cent du photosensibilisateur de l'exemple 1 dans du

tétrachlorure de carbone, de façon à obtenir une composition sensiblement dépourvue de solvant. On dépose le mélange dans une cuvette d'aluminium, on le sèche et on l'expose pendant 20 secondes à l'action
 5 d'un rayonnement ultraviolet, de la façon précédemment décrite. L'expérience engendre une pellicule jaune clair, légèrement trouble ou voilée, souple ou flexible, qui possède une résistance à la traction de 25 kg/cm² et un allongement d'environ 50 pour-
 10 cent. L'absorption d'eau est sensiblement nulle.

EXEMPLE 5

Au cours d'une autre expérience, on ajoute 5 g d'un méthacrylate de polyisobutylène téléchéli-
 que, trifonctionnel,



qui possède un \bar{M}_n de 3.300, à 0,5 g de TMP-TMA. On
 20 ajoute ensuite 1 ml d'une solution à 20 pourcent, en poids, d'Irgacure 651, une marque de fabrique de Aldrich Co. pour le photosensibilisateur de l'exem-
 ple 1, dissous dans du tétrachlorure de carbone, afin d'achever la mise en solution, produit qui est
 25 un solvant sensiblement incolore et on place la solution dans une cuvette d'aluminium et on l'irradie pendant 10 secondes, de la manière précédem-
 ment décrite à l'exemple 1. La pellicule de polymère obtenue est de couleur jaune clair, est transparente
 30 et son essai physique révèle qu'elle possède une résistance à la traction de 5,4 kg/cm² et un allonge-
 ment de 80 pourcent. L'absorption d'eau de la pellicule est d'environ 5 pourcent.

EXEMPLE 6

35 Selon une autre expérience encore, on dissout

5 g d'un copolymère à blocs multiples constitué d'un bloc moyen de polyisobutylène possédant un \bar{M}_n de 9.500 et un \bar{M}_w/\bar{M}_n de 1,15 et de blocs de polyisoprène, dans 5 ml de tétrachlorure de carbone. La teneur en isoprène du copolymère est de 26 pourcent molaires, dont 30 pourcent sont cyclisés et le copolymère a été fonctionnalisé par hydroboration et oxydation, cette opération étant suivie de l'estérification par du chlorure d'acryloyle, de façon à obtenir 16 pourcent molaires de radicaux acryloyle pendants. On mélange le copolymère à 0,5 g de TMP-TA et 1 ml d'une solution à 20 pourcent d'Irgacure 651, une marque de fabrique de Aldrich Co., dans du tétrachlorure de carbone.

On prépare ensuite une pellicule en versant la solution dans une cuvette d'aluminium, en la séchant et en dissolvant alors la cuvette dans de l'hydroxyde de sodium concentré, de la manière précédemment décrite. On irradie la pellicule pendant 30 secondes, comme décrit à l'exemple 1, de façon à obtenir une pellicule jaune, transparente, possédant une résistance à la traction de 45 kg/cm², et un allongement de 450 pourcent. La pellicule est insoluble dans le tétrahydrofurane, comme aussi dans le toluène bouillant, indiquant ainsi l'existence d'un réseau étroitement réticulé.

Bien que l'on ait présenté ci-dessus une forme de réalisation préférée de l'invention et son meilleur mode de mise en oeuvre, il est bien évident que la portée de l'invention ne s'y limite nullement et que l'invention est telle que définie par les revendications qui suivent.

REVENDICATIONS

1. Composition polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend:

- 5 (i) un polymère choisi dans le groupe formé par un polymère de polyisobutylène téléchélique comportant 2 ou 3 radicaux acrylate terminaux et un copolymère à blocs comprenant un bloc médian de polyisobutylène et des blocs terminaux de polydiène qui portent de multiples radicaux acrylate fonctionnels comme partie constitutive, et
- 10 (ii) un diluant réactif.

2. Composition polymère suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend également un agent de sensibilisation aux U.V.

15

3. Composition polymère suivant la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend également un solvant choisi dans le groupe formé par les hydrocarbures aromatiques en C₆ à C₈, les hydrocarbures aliphatiques en C₅ à C₈, les hydrocarbures halogénés en C₁ à C₂ et leurs mélanges.

20

4. Composition polymère suivant la revendication 3, caractérisée en ce que le diluant réactif comprend des esters du type acrylate multifonctionnels ou leurs mélanges.

25

5. Composition polymère suivant la revendication 4, caractérisée en ce que l'ester du type acrylate multifonctionnel précité est choisi dans le groupe formé par les composés qui répondent aux formules générales : R-(Acr)_n et (RO)_m-(Acr)_n, dans lesquelles R représente une chaîne hydrocarbonée, (RO) est un polyéther, Acr est un radical acrylate ou acrylate substitué et m et n ont des valeurs qui varient de 1 à 5 et de 2 à 5 respectivement.

30

35 6. Composition polymère suivant la revendica-

tion 5, caractérisée en ce que l'on choisit l'ester du type acrylate multifonctionnel précité dans le groupe formé par le diacrylate d'hexanediol, le diméthacrylate d'hexanediol, le triacrylate de triméthylolpropane, le triméthacrylate de triméthylolpropane, le tétracrylate de pentaérythritol et le tétraméthacrylate de pentaérythritol.

7. Composition polymère suivant la revendication 6, caractérisée en ce que lesdits blocs terminaux de polydiène, qui portent de multiples radicaux acrylate fonctionnels à titre de partie constitutive sont partiellement cyclisés.

8. Composition polymère suivant la revendication 7, caractérisée en ce que les blocs terminaux de polydiène partiellement cyclisés qui portent de multiples radicaux acrylate fonctionnels à titre de partie constitutive sont des blocs terminaux de polyisoprène.

9. Composition polymère suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le poids moléculaire moyen en nombre du polymère de polyisobutylène téléchélique est d'environ 5000 et le poids moléculaire moyen en nombre du bloc médian de polyisobutylène du copolymère à blocs précité est d'environ 5000.

10. Procédé de préparation d'une composition polymère réticulée, caractérisé en ce que l'on expose une composition polymère comprenant :

- (i) un polymère choisi dans le groupe formé par un polymère de polyisobutylène téléchélique comportant 2 ou 3 radicaux acrylate terminaux et un copolymère à blocs comprenant un bloc médian de polyisobutylène et des blocs terminaux de polydiène qui portent de multiples radicaux acrylate fonctionnels à titre de partie constitutive, et

(ii) un diluant réactif,
à un rayonnement à haute énergie.

11. Procédé suivant la revendication 10,
caractérisé en ce que la composition polymère com-
5 prend également un agent de sensibilisation aux
ultraviolets et en ce que le rayonnement à haute
énergie précité est de la lumière ultraviolette.

12. Procédé suivant la revendication 11,
réalisé en présence d'un solvant choisi dans le grou-
10 pe formé par les hydrocarbures aromatiques en C_6 à
 C_8 , les hydrocarbures aliphatiques en C_5 à C_8 , les
hydrocarbures halogénés en C_1 à C_2 et leurs mélanges.

13. Procédé suivant la revendication 12,
caractérisé en ce que le diluant réactif précité est
15 constitué d'esters du type acrylate multifonctionnels
ou de leurs mélanges.

14. Procédé suivant la revendication 13,
caractérisé en ce que l'ester du type acrylate multi-
fonctionnel est choisi dans le groupe formé par les
20 composés qui répondent aux formules générales :
 $R-(Acr)_n$ et $(RO)_m-(Acr)_n$, dans lesquelles R repré-
sente une chaîne hydrocarbonée, (RO) est un poly-
éther, Acr est un radical acrylate ou acrylate subs-
titué et m et n ont des valeurs qui varient de 1 à 5
25 et de 2 à 5 respectivement.

15. Procédé suivant la revendication 14,
caractérisé en ce que l'ester du type acrylate multi-
fonctionnel est choisi dans le groupe formé par le
diacrylate d'hexanediol, le diméthacrylate d'hexane-
30 diol, le triacrylate de triméthylolpropane, le tri-
méthacrylate de triméthylolpropane, le tétracrylate
de pentaérythritol et le tétraméthacrylate de penta-
érythritol.

16. Procédé suivant la revendication 15,
35 caractérisé en ce que les blocs terminaux de poly-

diène précités qui portent de multiples radicaux acrylate fonctionnels à titre de partie constitutive, sont partiellement cyclisés.

5 17. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que les blocs terminaux de polydiène partiellement cyclisés précités, qui portent de multiples radicaux acrylate fonctionnels à titre de partie constitutive, sont des blocs terminaux de polyisoprène.

10 18. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que le poids moléculaire moyen en nombre du polyisobutylène téléchélique précité est d'environ 5000 et le poids moléculaire moyen en nombre du bloc médian de polyisobutylène du copoly-
15 mère à blocs précité est d'environ 5000.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8900841
BO 1890

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	US-A-4 327 201 (KENNEDY et al.) ---		C 08 F 299/00
A	US-A-4 486 572 (KENNEDY) ---		C 08 F 255/08
A	FR-A-2 414 212 (SOCIETE RHONE-POULENC GRAPHIC) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C 08 F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10-07-1990		MEULEMANS R.A.M.G.G.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BE 8900841
BO 1890

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 07/09/90

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A- 4327201	27-04-82	US-A- 4442261	10-04-84
US-A- 4486572	04-12-84	Aucun	
FR-A- 2414212	03-08-79	Aucun	