

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/059340 A1

(43) Date de la publication internationale
21 avril 2016 (21.04.2016)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :
C08G 71/04 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/052754
- (22) Date de dépôt international :
13 octobre 2015 (13.10.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1459890 15 octobre 2014 (15.10.2014) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : MONNIER, Guillaume; 428 chemin entre deux Villes, F-60190 Avriigny (FR). LEROY, Catherine; 5 rue du Vert-Bois, F-59000 Lille (FR).
- (74) Mandataire : KILLIS, Andréas; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : MONOFUNCTIONAL OR MULTIFUNCTIONAL URETHANE ACRYLATE OLIGOMERS WITHOUT ISOCYANATE

(54) Titre : OLIGOMERES URETHANE ACRYLATES MONO OU MULTIFONCTIONNELS SANS ISOCYANATE

(57) Abstract : The present invention relates to a urethane acrylate and/or methacrylate oligomer obtained by reaction of a specific polyamine a) with a cyclic carbonate compound b) carrying m cyclic carbonate groups, giving an intermediate product c) carrying m formed urethane groups carrying reactive -NH- amine residual groups, and then an addition reaction of each of said reactive amine residual groups of said product c) on an acrylate group of a compound d) also carrying said acrylate group of p additional acrylate and/or methacrylate groups, each reactive -NH- amine residual group of said product c) being thus transformed into a carbon-nitrogen bond carrying said acrylate and/or methacrylate groups and thus obtaining said urethane oligomer, with each carbon-nitrogen bond formed carrying p acrylate and/or methacrylate groups and said urethane oligomer carrying m urethane groups and m alpha or beta hydroxyl groups of said urethane and having an acrylate and/or methacrylate functionality of between $m^*p(n-1)$ and $m^*p(2n-2)$. The invention also relates to a method for preparation of said oligomer in two steps, the intermediate product c) and the use of said urethane oligomer in cross-linking compositions, in particular in compositions for coatings, adhesives, 3-D objects obtained layer by layer, 3-D printing, moulding, sealing agents, chemical sealants, concrete or composites.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un oligomère uréthane acrylé et/ou méthacrylé obtenu par réaction d'une polyamine spécifique a) avec un composé carbonate cyclique b) porteur de m groupements carbonates cycliques, donnant un produit intermédiaire c) porteur de m groupements uréthanes formés porteurs de groupements résiduels réactifs amine -NH- et ensuite réaction d'addition de chacun desdits groupements résiduels réactifs amine dudit produit c) sur un groupement acrylate d'un composé d) porteur en plus dudit groupement acrylate de p groupements supplémentaires acrylates et/ou méthacrylates, avec chaque groupement résiduel réactif amine -NH- dudit produit c) étant ainsi transformé en liaison carbone-azote porteuse desdits groupements acrylates et/ou méthacrylates et obtention ainsi dudit oligomère uréthane, avec chaque liaison carbone-azote formée étant porteuse de p groupements acrylates et/ou méthacrylates et ledit oligomère uréthane étant porteur de m groupements uréthanes et de m groupement hydroxyyles en alpha ou beta dudit uréthane et ayant une fonctionnalité en acrylates et/ou méthacrylates allant de $m^*p(n-1)$ à $m^*p(2n-2)$. L'invention concerne également un procédé de préparation dudit oligomère

[Suite sur la page suivante]

WO 2016/059340 A1

Exemple 2

Dans un réacteur de 1L, on introduit 162,93 g de carbonate de propylène (Huntstman Jeffsol, Mw de 102 g/mol), 0,81 g de trisnonylphénylphosphite et 1 g de 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT). Sous agitation et bullage d'azote, 147,81 g de N-méthyl-1,3-propane diamine (Aldrich, Mw de 88,15 g/mol) sont ajoutés sur une heure à débit constant. Une exothermie d'environ 30°C est observée. A la fin de l'ajout, la température du mélange est portée à 60°C. Après une heure à 60°C, sous bullage d'air, 687,44 g de triméthylolpropane triacrylate (TMPTA, Sartomer SR351, Mw de 296 g/mol) sont ajoutés au mélange en quinze minutes à débit constant. A la fin de l'ajout, la température du mélange est portée à 85-90°C.

L'avancement de la réaction est suivi par mesure des indices d'amine total et d'amine tertiaire. La réaction est arrêtée lorsque l'indice d'amine tertiaire = indice d'amine total.

15 Exemple 3

Dans un réacteur de 1L, on introduit 336,04 g de Polyéthylène oxide dicarbonate (Specific Polymers, Mw de 632,5 g/mol), 1,68 g de trisnonylphénylphosphite et 2,07 g de 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT). Sous agitation et bullage d'azote, 95,38 g de N-méthyl-1,3-propane diamine (Aldrich, Mw de 88,15 g/mol) sont ajoutés sur une heure à débit constant. Une exothermie d'environ 30°C est observée. A la fin de l'ajout, la température du mélange est portée à 60°C. Après une heure à 60°C, sous bullage d'air, 564,84 g de triméthylolpropane triacrylate (TMPTA, Sartomer SR351, Mw de 296 g/mol) sont ajoutés au mélange en quinze minutes à débit constant. A la fin de l'ajout, la température du mélange est portée à 85-90°C.

L'avancement de la réaction est suivi par mesure des indices d'amine total et d'amine tertiaire. La réaction est arrêtée lorsque l'indice d'amine tertiaire = indice d'amine total.

2) Caractéristiques des produits préparés

30

Caractéristiques	Unité	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Viscosité Noury	Pa.s	2,0 (25°C)	2,4 (50°C)	12,3 (50°C)
Vitesse de réticulation sous lampe UV	m/min	< 10	50	> 80