

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 046 605**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **16 50191**
⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 33/10** (2016.01), C 08 J 3/02, C 08 K 5/101,
C 08 L 33/08, C 08 L 33/26

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION LIQUIDE COMPRENANT UN POLYMERE A PHASES MULTIPLES, SON
PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION.

②② Date de dépôt : 11.01.16.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 14.07.17 Bulletin 17/28.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.09.19 Bulletin 19/36.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société
anonyme — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *INOUBLI RABER, HAJJI PHILIPPE et
PIRRI ROSANGELA.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme.*

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE Société
anonyme.*

FR 3 046 605 - B1



COMPOSITION LIQUIDE COMPRENANT UN POLYMERE A PHASES
MULTIPLES, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION

5 **[Domaine de l'invention]**

[001] La présente invention concerne une composition liquide comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples.

10 [002] En particulier, la présente invention concerne une composition liquide, comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples, qui peut être utilisée en tant que sirop.

[003] Plus particulièrement, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition liquide comprenant un
15 monomère, un polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples.

[Problème technique]

[004] Les modificateurs d'impact sont utilisés dans une large mesure
20 pour améliorer la résistance aux chocs pour compositions polymères dans le but de compenser leur fragilité inhérente ou la friabilité qui apparaît à température ambiante, mais également et particulièrement aux températures inférieures à zéro, la sensibilité à l'entaille et la propagation des fissures. Ainsi, un polymère
25 renforcé peut être un matériau polymère dont la résistance aux chocs et la solidité ont été augmentées par l'incorporation de microdomaines de phase d'un matériau élastomérique.

[005] Ceci est habituellement réalisé par l'introduction dans la matrice de polymère de particules microscopiques d'élastomères qui
30 peuvent absorber l'énergie d'un choc ou la dissiper. Une possibilité consiste à introduire les particules d'élastomères sous forme de particules cœur-écorce. Ces particules cœur-écorce qui possèdent très généralement un cœur en élastomère et une écorce polymère, présentent l'avantage d'une taille de particule adéquate pour le
35 cœur en élastomère pour un durcissement efficace et l'écorce greffée afin d'obtenir l'adhérence et la compatibilité avec la matrice thermoplastique.

[006] La performance de la résistance à l'impact est une fonction de la taille des particules, en particulier de la partie élastomérique de la particule et de sa quantité. Il existe une taille moyenne de particules optimale pour obtenir la résistance aux chocs la plus élevée pour une quantité donnée de particules de modificateur d'impact ajoutées.

[007] Ces particules primaires de modificateur d'impact sont généralement ajoutées sous forme de particules de poudre au matériau polymère. Ces particules de poudre sont des particules primaires agglomérées de modificateur d'impact. Pendant l'homogénéisation du matériau thermoplastique avec les particules de poudre, les particules primaires de modificateur d'impact sont récupérées et sont dispersées de manière plus ou moins homogène dans le matériau thermoplastique.

[008] Tandis que la taille de particules des particules de modificateur d'impact est dans la plage des nanomètres, la plage des particules de poudre agglomérée est dans la plage des micromètres. Cette dernière est bien plus commode pour la manipulation.

[009] Pour de nombreux polymères, des polymères thermoplastiques ou thermodurcissables, il est très difficile ou presque impossible de disperser correctement ces polymères à phases multiples sous forme de particules cœur-écorce en poudres sèches agglomérées. Une dispersion homogène idéale de la particule cœur-écorce ne présente pas d'agglomérats après la dispersion dans la matrice.

[010] L'objectif de la présente invention est d'obtenir une composition liquide comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples, avec une dispersion homogène du polymère à phases multiples.

[011] Un objectif de la présente invention est également d'obtenir une composition liquide comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples, qui peuvent être utilisés dans une polymérisation.

[012] Un autre objectif de la présente invention est d'éviter ou de réduire significativement l'agglomération du polymère à phases multiples.

5 [013] Un objectif supplémentaire est d'obtenir un procédé de préparation d'une composition liquide comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples, avec une dispersion homogène du polymère à phases multiples.

10 [014] Encore un autre objectif est l'utilisation de la composition comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique pour la résistante à l'impact de polymères.

15 **[Arrière-plan de l'invention] Technique antérieure**

[015] Le document WO2014/013028 décrit un procédé d'imprégnation pour un substrat fibreux, un sirop (méth)acrylique liquide pour le procédé d'imprégnation, son procédé de polymérisation et un article structuré qui en est obtenu. Le sirop comprend un monomère
20 (méth)acrylique, un polymère (méth)acrylique et facultativement un modificateur d'impact sous forme de particules fines.

[016] Aucun document de technique antérieure ne décrit une composition telle que revendiquée ou un procédé pour l'obtenir.

25

[Brève description de l'invention]

[017] De manière surprenante, on a trouvé qu'une composition liquide comprenant

- 30 a) un polymère (méth)acrylique (P1),
b) un polymère à phases multiples et
c) un monomère (M1)

dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, est moins visqueuse qu'une composition ne
35 comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[018] De manière surprenante, on a également trouvé qu'une composition liquide comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- b) un polymère à phases multiples et
- c) un monomère (M1)

5 dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, possède une meilleure dispersion du polymère à phases multiples qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

10 **[019]** De manière surprenante, on a également trouvé qu'une composition liquide comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- b) un polymère à phases multiples et
- c) un monomère (M1)

15 dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, peut être utilisée pour préparer une meilleure dispersion du polymère à phases multiples dans le monomère (M1) qu'une composition ne comprenant pas le polymère
20 (méth)acrylique (P1).

[020] De manière surprenante, on a également trouvé qu'un procédé de fabrication d'une composition liquide comprenant les étapes de

- a) préparation d'une composition comprenant le polymère
25 (méth)acrylique (P1) et un polymère à phases multiples
- b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un monomère (M1)

30 dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, fournit une composition liquide qui est moins visqueuse qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[021] De manière surprenante, on a également trouvé qu'une
35 composition liquide comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),

- b) un polymère à phases multiples et
- c) un monomère (M1)

dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, peut être utilisée pour la préparation de polymères modifiés par impact.

[Description détaillée de l'invention]

[022] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition liquide comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- b) un polymère à phases multiples et
- c) un monomère (M1)

dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75.

[023] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition liquide comprenant les étapes de

- a) préparation d'une composition comprenant un polymère (méth)acrylique (P1) et un polymère à phases multiples
- b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un monomère (M1)

dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75.

[024] Selon un troisième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition liquide comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- b) un polymère à phases multiples et
- c) un monomère (M1)

dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, pour la résistance à l'impactrésistance à l'impact de polymères.

[025] Le terme « poudre de polymère » tel qu'il est utilisé, désigne un grain de poudre dans la plage d'au moins 1 micromètre (μm) obtenu par agglomération de polymères primaires dans la plage
5 nanométrique.

[026] Le terme « particule primaire » tel qu'il est utilisé, désigne un polymère sphérique comprenant des particules dans la plage nanométrique. De préférence, la particule primaire a une taille moyenne de particules en poids entre 20 nm et 800 nm.

10 [027] Le terme « taille de particules » tel qu'il est utilisé, désigne le diamètre moyen du volume d'une particule considérée comme sphérique.

[028] Le terme « copolymère » tel qu'il est utilisé, indique que le polymère est constitué d'au moins deux monomères différents.

15 [029] « Polymère à phases multiples » tel qu'il est utilisé, désigne un polymère formé de manière séquentielle par un procédé de polymérisation à phases multiples. Un procédé préféré est un procédé de polymérisation en émulsion à phases multiples dans lequel le premier polymère est un polymère de première phase et le second
20 polymère est un polymère de seconde phase, c'est-à-dire que le second polymère est formé par polymérisation en émulsion en présence du premier polymère d'émulsion.

[030] Le terme « (méth)acrylique » tel qu'il est utilisé, désigne toutes les sortes de monomères acryliques et méthacryliques.

25 [031] Le terme « polymère (méth)acrylique » tel qu'il est utilisé, indique que le polymère (méth)acrylique est constitué essentiellement de polymères comprenant des monomères (méth)acryliques qui représentent jusqu'à 50 % en poids ou davantage du polymère (méth)acrylique.

30 [032] Le terme « résine époxy » tel qu'il est utilisé, désigne n'importe quel composé organique ayant au moins deux groupes fonctionnels de type oxyrane qui peut être polymérisé par ouverture de cycle.

[033] Le terme « résine (méth)acrylique » tel qu'il est utilisé,
35 désigne des adhésifs à base de monomères acryliques et méthacryliques.

[034] Le terme « mélange maître » tel qu'il est utilisé, désigne une composition qui comprend un additif à une concentration élevée dans une matière véhiculaire. L'additif est dispersé dans la matière véhiculaire.

5 [035] Le terme « modificateur d'impact » tel qu'il est utilisé désigne une matière qui une fois incorporée dans un matériau polymère augmente la résistance aux chocs et la solidité de ce matériau polymère par des microdomaines de phase d'un matériau élastomérique.

10 [036] Le terme « élastomère » tel qu'il est utilisé, désigne l'état thermodynamique du polymère au-dessus de sa transition vitreuse.

[037] Le terme « polymère élastomère » tel qu'il est utilisé désigne un polymère qui a une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à 0 °C.

15 [038] La viscosité dynamique de la composition liquide selon l'invention est dans une plage de 10 mPa.s à 1 000 000 mPa.s, de préférence de 10 mPa.s à 500 000 mPa.s, et avantageusement de 50 mPa.s à 300 000 mPa.s. La viscosité de la composition liquide (parfois également appelée sirop) peut être facilement mesurée
20 avec un rhéomètre avec une force de cisaillement comprise entre 0,1 s⁻¹ et 100 s⁻¹. La viscosité dynamique est mesurée à 25 °C. S'il y a une fluidisation par cisaillement, la viscosité est mesurée à une force de cisaillement de 1 s⁻¹.

[039] Concernant le polymère (méth)acrylique (P1), il a une masse
25 moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mole, de préférence inférieure à 90 000 g/mole, plus préférablement inférieure à 80 000 g/mole, encore plus préférablement inférieure à 70 000 g/mole, avantageusement inférieure à 60 000 g/mole et encore plus avantageusement inférieure à 50 000 g/mole et encore
30 plus avantageusement inférieure à 40 000 g/mole.

[040] Le polymère (méth)acrylique (P1) a une masse moléculaire
moyenne en masse M_w supérieure à 2000 g/mole, de préférence
supérieure à 3000 g/mole, plus préférablement supérieure à
4000 g/mole, encore plus préférablement supérieure à 5000 g/mole,
35 avantageusement supérieure à 6000 g/mole, plus avantageusement
supérieure à 6500 g/mole et encore plus avantageusement supérieure

à 7000 g/mole et le plus avantageusement supérieure à 10 000 g/mole.

[041] La masse moléculaire moyenne en masse M_w du polymère (méth)acrylique (P1) est comprise entre 2000 g/mole et 100 000 g/mole, de préférence entre 3000 g/mole et 90 000 g/mole et plus préférablement entre 4000 g/mole et 80 000 g/mole, avantageusement entre 5000 g/mole et 70 000 g/mole, plus avantageusement entre 6000 g/mole et 50 000 g/mole et le plus avantageusement entre 10 000 g/mole et 40 000 g/mole.

10 **[042]** De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) est un copolymère comprenant des monomères (méth)acryliques. Plus préférablement, le polymère (méth)acrylique (P1) est un polymère (méth)acrylique. Encore plus préférablement, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend au moins 50 % en poids de monomères
15 choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. De manière avantageusement préférée, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend au moins 50 % en poids de monomères choisis parmi des monomères méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et acrylate d'alkyle en C1 à C8 et des mélanges de ceux-ci.

20 **[043]** De préférence, la température de transition vitreuse T_g du polymère (méth)acrylique (P1) est comprise entre 30 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (méth)acrylique (P1) est plus préférablement entre 40 °C et 150 °C, avantageusement entre 45 °C et 150 °C et plus
25 avantageusement entre 50 °C et 150 °C.

[044] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) n'est pas réticulé.

[045] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) n'est pas greffé sur n'importe quel(s) autre(s) polymère(s).

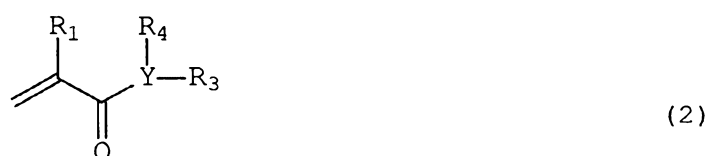
30

[046] Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend de 50 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle, de préférence de 80 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle, encore plus
35 préférablement de 80 % en poids à 99,8 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,2 % en poids à 20 % en poids d'un monomère d'acrylate d'alkyle en C1 à C8. Le monomère d'acrylate d'alkyle

en C1 à C8 est avantageusement choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle ou l'acrylate de butyle.

[047] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 0 % en poids et 50 % en poids d'un monomère fonctionnel. De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 0 % en poids et 30 % en poids du monomère fonctionnel, plus préférablement entre 1 % en poids et 30 % en poids, encore plus préférablement entre 2 % en poids et 30 % en poids, 10 30 % en poids, avantageusement entre 3 % en poids et 30 % en poids, plus avantageusement entre 5 % en poids et 30 % en poids et le plus avantageusement entre 5 % en poids et 30 % en poids.

[048] De préférence, le monomère fonctionnel du deuxième mode de réalisation préféré est un monomère (méth)acrylique. Le monomère 15 fonctionnel a la formule (1) ou (2) :



[049] R₁ étant choisi dans l'une et l'autre des formules (1) et 20 (2) parmi H ou CH₃ ; et dans la formule (1) Y est O, R₅ est H ou un radical aliphatique ou aromatique ayant au moins un atome qui n'est pas C ou H ; et dans la formule (2) Y est N et R₄ et/ou R₃ est H ou un radical aliphatique ou aromatique.

[050] De préférence, le monomère fonctionnel (1) ou (2) est choisi 25 dans le groupe constitué par : (méth)acrylate de glycidyle, acide acrylique ou méthacrylique, amides dérivés de ces acides tels que par exemple, diméthylacrylamide, acrylate ou méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle qui sont facultativement rendus quaternaires, monomères d'acrylate ou de 30 méthacrylate comprenant un groupe phosphonate ou phosphate, alkyl imidazolidinone (méth)acrylates, (méth)acrylates de polyéthylène.

glycol. De préférence, le groupe polyéthylène glycol des (méth)acrylates de polyéthylène glycol a une masse moléculaire allant de 400 g/mole à 10 000 g/mole.

5 **[051] Le polymère à phases multiples** selon l'invention a au moins deux phases qui sont différentes dans leur composition en polymère.

[052] Le polymère à phases multiples est de préférence sous la forme de particules de polymères considérées comme des particules sphériques. Ces particules sont également appelées particules
10 cœur-écorce. La première couche forme le cœur, la deuxième ou toutes les phases suivantes forment les écorces respectives.

[053] En ce qui concerne la particule polymère selon l'invention, qui est la particule primaire, elle a une taille moyenne de
15 particules en poids comprise entre 15 nm et 900 nm. De préférence, la taille moyenne de particules en poids du polymère est comprise entre 20 nm et 800 nm, plus préférentiellement entre, plus préférentiellement entre 25 nm et 600 nm, encore plus préférentiellement entre 30 nm et 550 nm, encore plus préférentiellement
20 entre 35 nm et 500 nm, avantageusement entre 40 nm et 400 nm, encore plus avantageusement entre 75 nm et 350 nm et avantageusement entre 80 nm et 300 nm. Les particules primaires de polymères peuvent être agglomérées, donnant une poudre polymère comprenant soit le polymère à phases multiples soit le
25 polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples.

[054] La particule de polymères est obtenue par un procédé à phases multiples tel qu'un procédé comprenant deux, trois ou plus de trois phases.

30 **[055] La particule de polymères a une structure à couches multiples** comprenant au moins une couche (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C et une autre couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C.

35 **[056]** Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C est la couche externe de la particule de polymères ayant la structure à couches multiples.

[057] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C est une couche intermédiaire de la particule de polymères ayant la structure à couches multiples, avant que le polymère à phases multiples ne soit mis en contact avec le monomère (M1).

[058] De préférence, la phase (A) est la première phase et la phase (B) comprenant le polymère (B1) est greffée sur la couche (A) comprenant le polymère (A1) ou une autre couche intermédiaire. Première phase signifie que la phase (A) comprenant le polymère (A1) est réalisée avant la phase (B) comprenant le polymère (B1).

[059] Le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C dans la couche (A) n'est jamais produit pendant la dernière phase du procédé à phases multiples. Ceci signifie que le polymère (A1) n'est jamais dans la couche externe de la particule à structure à couches multiples. Le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C dans la couche (A) est soit dans le cœur de la particule de polymères soit dans l'une des couches internes.

[060] De préférence, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C dans la couche (A) est produit pendant la première phase du procédé à phases multiples formant le cœur pour la particule de polymères ayant la structure à couches multiples et/ou avant le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C. De préférence, le polymère (A1) a une température de transition vitreuse inférieure à -5 °C, plus préférentiellement inférieure à -15 °C, avantageusement inférieure à -25 °C.

[061] Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C est produit pendant la dernière phase du procédé à étapes multiples formant la couche externe de la particule de polymères ayant la structure à couches multiples.

[062] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C est une couche intermédiaire de la particule de polymères ayant la structure à couches multiples, qui est produite

au cours d'une phase après la phase de formation du polymère (A1) du procédé à étapes multiples.

[063] Il pourrait y avoir une couche ou des couches intermédiaires supplémentaires obtenues par une phase intermédiaire ou des phases
5 intermédiaires.

[064] La température de transition vitreuse T_g des polymères respectifs peut être estimée par exemple par des procédés dynamiques et l'analyse thermomécanique.

10 [065] Pour obtenir un échantillon des polymères (A1) et (B1) respectifs, ils peuvent être préparés seuls, et non par un procédé à phases multiples, pour estimer et mesurer plus facilement la température de transition vitreuse T_g individuelle des polymères respectifs des phases respectives.

15 [066] **En ce qui concerne le polymère (A1)**, dans un premier mode de réalisation, il s'agit d'un polymère (méth)acrylique comprenant au moins 50 % en poids de monomères d'acrylates d'alkyle.

[067] Plus préférablement, le polymère (A1) comprend un comonomère ou des comonomères qui sont copolymérisables avec l'acrylate
20 d'alkyle, pour autant que le polymère (A1) ait une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C.

[068] Le comonomère ou les comonomères dans le polymère (A1) sont choisis de préférence parmi des monomères (méth)acryliques et/ou des monomères vinyliques.

25 [069] Le comonomère (méth)acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Encore plus préférablement, le comonomère (méth)acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou des monomères d'acrylate d'alkyle en C1
30 à C8.

[070] Plus préférablement, les comonomères acryliques ou méthacryliques du polymère (A1) sont choisis dans le groupe constitué de : acrylate de méthyle, acrylate de propyle, acrylate d'isopropyle, acrylate de butyle, acrylate de tert-butyle,
35 méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de butyle et des mélanges de ceux-ci, pour autant que le polymère (A1) ait une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C.

[071] De préférence, le polymère (A1) est réticulé. Ceci signifie qu'un agent de réticulation est ajouté à l'autre monomère ou aux autres monomères. Un agent de réticulation comprend au moins deux groupes qui peuvent être polymérisés.

5 [072] Dans un mode de réalisation spécifique, le polymère (A1) est un homopolymère d'acrylate de butyle.

[073] Dans un autre mode de réalisation spécifique, le polymère (A1) est un copolymère d'acrylate de butyle et d'au moins un agent de réticulation. L'agent de réticulation présente
10 moins de 5 % en poids de ce copolymère.

[074] Plus préférablement, la température de transition vitreuse Tg du polymère (A1) du premier mode de réalisation est comprise entre -100 °C et 0 °C, encore plus préférablement entre -100 °C et -5 °C, avantageusement entre -90 °C et -15 °C, et plus
15 avantageusement entre -90 °C et -25 °C.

[075] **En ce qui concerne le polymère (A1)**, dans un deuxième mode de réalisation, le polymère (A1) est un polymère à base d'élastomère de silicone. Le silicone, par exemple, est le polydiméthylsiloxane. Plus préférablement, la température de transition vitreuse Tg du polymère (A1) du deuxième mode de réalisation est comprise entre -150 °C et 0 °C, encore plus préférablement entre -145 °C et -5 °C, avantageusement entre -140 °C et -15 °C, et plus avantageusement entre -135 °C et -25 °C.

[076] **En ce qui concerne le polymère (A1)**, dans un troisième mode de réalisation, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et la couche (A) est la couche la plus interne de la particule de polymères ayant la structure à couches multiples. En d'autres
25 termes, la couche (A) comprenant le polymère (A1) est le coeur de la particule de polymères.

[077] À titre d'exemple, le polymère (A1) du coeur du deuxième mode de réalisation, il peut être fait mention d'homopolymères d'isoprène ou d'homopolymères de butadiène, de copolymères
35 d'isoprène-butadiène, de copolymères d'isoprène avec au plus 98 % en poids d'un monomère de vinyle et de copolymères de butadiène avec au plus 98 % en poids d'un monomère de vinyle. Le monomère de

vinyle peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, un (méth)acrylate d'alkyle, ou le butadiène ou l'isoprène. Dans un mode de réalisation, le coeur est un homopolymère de butadiène.

5 [078] Plus préférablement, la température de transition vitreuse T_g du polymère (A1) du troisième mode de réalisation comprenant au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène est comprise entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, encore plus préférablement entre $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, avantageusement entre $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et encore plus avantageusement entre $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 [079] En ce qui concerne le polymère (B1), il peut être fait mention d'homopolymères et de copolymères comprenant des monomères avec des doubles liaisons et/ou des monomères vinyliques. De préférence, le polymère (B1) est un polymère (méth)acrylique.

15 [080] De préférence, le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Encore plus préférablement, le polymère (B1) comprend au moins 80 % en poids de monomères méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères acrylate d'alkyle en C1 à C8.

20 [081] Le polymère (B1) peut être réticulé.

[082] Idéalement, les monomères acryliques ou méthacryliques du polymère (B1) sont choisis dans le groupe constitué de : acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de butyle et des
25 mélanges de ceux-ci, pour autant que le polymère (B1) ait une température de transition vitreuse d'au moins $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[083] Avantageusement, le polymère (B1) comprend au moins 50 % en poids, plus avantageusement au moins 60 % en poids, et encore plus avantageusement au moins 70 % en poids de motifs monomères provenant
30 du méthacrylate de méthyle.

[084] De préférence, la température de transition vitreuse T_g du polymère (B1) est comprise entre $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. La température de transition vitreuse du polymère (B1) est plus préférablement entre $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, encore plus préférablement entre $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et
35 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, avantageusement entre $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et plus avantageusement entre $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[085] Dans un autre mode de réalisation, le polymère à phases multiples tel que décrit précédemment a une phase supplémentaire, qui est le polymère (méth)acrylique (P1). La particule primaire de polymères selon ce mode de réalisation de l'invention a une structure multicouche comprenant au moins une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C, au moins une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C et au moins une phase (P) comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) ayant une température de transition vitreuse entre 30 °C et 150 °C.

[086] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) n'est greffé sur aucun des polymères (A1) ou (B1).

[087] En ce qui concerne le procédé de fabrication du polymère à phases multiples selon l'invention, il comprend les étapes de :

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir au moins une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C.

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

le monomère ou le mélange de monomères (A_m) et le monomère ou le mélange de monomères (B_m) sont choisis parmi les monomères selon la composition du polymère (A1) et du polymère (B1) donnée précédemment.

[088] De préférence, l'étape a) est réalisée avant l'étape b). Plus préférablement, l'étape b) est réalisée en présence du polymère (A1) obtenu à l'étape a), s'il n'y a que deux étapes.

[089] Avantageusement, le procédé de fabrication de la composition de polymère à phases multiples selon l'invention est un procédé à étapes multiples comprenant les étapes successives de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir au

moins une couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C.

5 b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

[090] Les monomères respectifs ou les mélanges de monomères (A_m) et (B_m) pour former les couches (A) et (B) respectivement
10 comprenant les polymères (A1) et (B1) respectivement et les caractéristiques des polymères respectifs (A1) et (B1) sont les mêmes que ceux définis auparavant.

[091] **Le procédé de** fabrication du polymère à phases multiples peut comprendre des étapes supplémentaires pour des phases
15 supplémentaires entre les étapes a) et b).

[092] **Le procédé de** fabrication du polymère à phases multiples peut également comprendre des étapes supplémentaires pour des phases supplémentaires avant les étapes a) et b). Une semence pourrait être utilisée pour la polymérisation par polymérisation
20 en émulsion du monomère ou du mélange de monomères (A_m) pour obtenir la couche (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C. La semence est de préférence un polymère thermoplastique ayant une température de transition vitreuse d'au moins 20 °C.

25 [093] Le polymère à phases multiples est obtenu sous forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymères. La teneur en solides de la dispersion est comprise entre 10 % en poids et 65 % en poids.

[094] **En ce qui concerne le procédé de fabrication du polymère**
30 **(méth)acrylique (P1)** selon l'invention, il comprend l'étape de polymérisation des monomères (méth)acryliques respectifs (P1_m). Les monomères (méth)acryliques (P1_m) respectifs sont les mêmes que ceux définis auparavant pour le polymère (méth)acrylique (P1) et les deux modes de réalisation préférés du polymère (méth)acrylique (P1).

35 [095] L'homopolymère ou copolymère **(méth)acrylique (P1)** pourrait être produit selon un procédé en lots ou semi-continu :

pour le procédé en lots, le mélange de monomères est introduit en un seul ajout juste avant ou après l'introduction du système initiateur ou d'une partie de celui-ci

pour le procédé semi-continu, le mélange de monomères est
5 ajouté en plusieurs fois ou en continu, parallèlement à l'ajout d'initiateur (l'initiateur est également ajouté en plusieurs fois ou en continu) pendant une période définie d'ajout qui pourrait être dans la plage de 30 à 500 minutes.

10 **[096]** Le procédé de préparation de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples comporte deux modes de réalisation préférés.

[097] Dans un premier mode de réalisation préféré du procédé, le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé en présence du
15 polymère à phases multiples. Le polymère (méth)acrylique (P1) est produit en tant que phase supplémentaire du polymère à phases multiples.

[098] Dans un deuxième mode de réalisation préféré du procédé, le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé à part et mélangé ou
20 combiné avec le polymère à phases multiples.

[099] En ce qui concerne le procédé selon le premier mode de réalisation préféré pour la préparation de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples, il comprend les étapes de

25 a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère
30 ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères ($P1_m$) pour obtenir une
35 couche dans cette phase supplémentaire comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) a une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mole.

[0100] De préférence, l'étape a) est réalisée avant l'étape b).

5 [0101] Plus préférablement, l'étape b) est réalisée en présence du polymère (A1) obtenu à l'étape a).

[0102] Avantageusement, le procédé de fabrication de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples est un procédé à étapes multiples et
10 comprend les étapes consécutives de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C

15 b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

20 c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères ($P1_m$) pour obtenir une couche dans cette phase supplémentaire comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique a une masse
25 moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mole.

[0103] Les monomères respectifs ou les mélanges de monomères (A_m), (B_m) et ($P1_m$) pour former les couches (A), (B) et la couche supplémentaire respectivement comprenant les polymères (A1), (B1) et
30 (P1) respectivement, sont les mêmes que ceux définis précédemment. Les caractéristiques des polymères (A1), (B1) et (P1) respectivement, sont les mêmes que celles définies précédemment.

[0104] De préférence, le procédé de fabrication de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le
35 polymère à phases multiples comprend l'étape supplémentaire d) de récupération de cette composition de polymères.

[0105] Par récupération, on entend une séparation partielle ou complète entre la phase aqueuse et la phase solide, cette dernière comprenant la composition de polymères.

[0106] Selon l'invention, la récupération de la composition de polymères est plus préférablement réalisée par coagulation ou par séchage par atomisation.

[0107] Le séchage par atomisation est le procédé préféré pour la récupération et/ou le séchage pour le procédé de fabrication d'une composition de poudre polymère selon la présente invention si le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'acrylate d'alkyle et la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymères ayant la structure multicouche.

[0108] La coagulation est le procédé préféré pour la récupération et/ou le séchage pour le procédé de fabrication pour une composition de poudre polymère selon la présente invention si le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et la couche (A) est la couche la plus interne de la particule de polymères ayant la structure multicouche.

[0109] Le procédé de fabrication de la composition de polymères selon l'invention peut comprendre facultativement l'étape supplémentaire e) de séchage de la composition de polymères.

[0110] De préférence, l'étape de séchage e) est réalisée si l'étape d) de récupération de la composition de polymères est réalisée par coagulation.

[0111] De préférence, après l'étape de séchage e), la composition de polymères comprend moins de 3 % en poids, plus préférablement moins de 1,5 % en poids, avantageusement moins de 1 % d'humidité ou d'eau.

[0112] L'humidité d'une composition de polymères peut être mesurée avec une thermobalance.

[0113] Le séchage du polymère peut être réalisé dans un four ou un four à vide avec chauffage de la composition pendant 48 heures à 50 °C.

[0114] En ce qui concerne le procédé selon le deuxième mode de réalisation préféré pour la préparation de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples, il comprend les étapes de

- a) mélange du polymère (méth)acrylique (P1) et du polymère à phases multiples
- b) récupération du mélange obtenu de la première étape sous forme d'une poudre polymère

le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples de l'étape a) étant sous la forme d'une dispersion en phase aqueuse.

[0115] Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (méth)acrylique (P1) et de la dispersion aqueuse du polymère à phases multiples sont choisies de manière à ce que le rapport pondéral du polymère à phases multiples basé sur la fraction solide uniquement dans le mélange obtenu soit d'au moins 5 % en poids, de préférence d'au moins 10 % en poids, plus préférablement d'au moins 20 % en poids et avantageusement d'au moins 50 % en poids.

[0116] Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (méth)acrylique (P1) et de la dispersion aqueuse du polymère à phases multiples sont choisies de manière à ce que le rapport pondéral du polymère à phases multiples basé sur la fraction solide uniquement dans le mélange obtenu soit d'au plus 99 % en poids, de préférence d'au plus 95 % en poids, et plus préférablement d'au plus 90 % en poids.

[0117] Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (méth)acrylique (P1) et de la dispersion aqueuse du polymère à phases multiples sont choisies de manière à ce que le rapport pondéral du polymère à phases multiples basé sur la fraction solide uniquement dans le mélange obtenu soit entre 5 % en poids et 99 % en poids, de préférence entre 10 % en poids et 95 % en poids, et plus préférablement entre 20 % en poids et 90 % en poids.

[0118] L'étape de récupération b) du procédé de fabrication de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples est de préférence réalisée par coagulation ou séchage par atomisation.

5 [0119] Le **procédé de** fabrication de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples peut facultativement comprendre l'étape supplémentaire c) pour le séchage de la composition de polymères.

[0120] Sèche signifie que la composition de polymères selon la
10 présente invention contient moins de 3 % en poids d'humidité et de préférence moins de 1,5 % en poids d'humidité et plus préférablement moins de 1,2 % en poids d'humidité.

[0121] L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymères et mesure la perte de poids.

15 [0122] Le procédé de fabrication de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples donne de préférence une poudre polymère. La poudre polymère de l'invention est sous forme de particules. Une particule de poudre polymère comprend des particules primaires de
20 polymères agglomérées produites par un procédé à étapes multiples et le polymère (méth)acrylique (P1).

[0123] **En ce qui concerne la poudre polymère** comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples selon les deux modes de réalisation du procédé de préparation,
25 elle a une taille médiane de particules en volume D50 comprise entre 1 μm et 500 μm . De préférence, la taille médiane de particules en volume de la poudre polymère est comprise entre 10 μm et 400 μm , plus préférablement entre 15 μm et 350 μm et avantageusement entre 20 μm et 300 μm .

30 [0124] Le D10 de la distribution de la taille de particules en volume est d'au moins 7 μm et de préférence 10 μm .

[0125] Le D90 de la distribution de la taille de particules en volume est d'au plus 950 μm et préférablement 500 μm , plus préférablement d'au plus 400 μm .

35 [0126] Le rapport pondéral r du polymère (méth)acrylique (P1) par rapport au polymère à phases multiples est d'au moins 5 % en poids,

plus préférablement d'au moins 7 % en poids, et encore plus préférablement d'au moins 10 % en poids.

5 **[0127]** Selon l'invention, le rapport r du polymère (méth)acrylique (P1) par rapport au polymère à phases multiples est d'au plus 95 % en poids.

[0128] De préférence, le rapport pondéral du polymère (méth)acrylique (P1) par rapport au polymère à phases multiples est compris entre 5 % en poids et 95 % en poids, et de préférence entre 10 % en poids et 90 % en poids.

10

[0129] En ce qui concerne le monomère (M1), il s'agit d'un monomère liquide au moins dans la plage de température entre 0 °C et 60 °C. Le monomère (M1) comprend une double liaison carbone C=C.

15 **[0130]** Le monomère (M1) selon l'invention est un monomère qui est un solvant pour le polymère (méth)acrylique (P1). En d'autres termes, le polymère (méth)acrylique (P1) est soluble dans le monomère (M1).

[0131] Soluble signifie qu'en un certain laps de temps, le polymère (méth)acrylique (P1) en contact avec le monomère (M1) thermodynamiquement compatible est dissous et qu'une solution du polymère (méth)acrylique (P1) dans le monomère (M1) est obtenue.

20 **[0132]** La solubilité du polymère (méth)acrylique (P1) dans le monomère (M1) peut être testée simplement en mélangeant les deux composés sous agitation à 25 °C. Pour le spécialiste de la technique, les solvants comprenant des monomères comme le monomère (M1) pour un grand nombre de polymères sont connus. D'autre part, les valeurs des paramètres de solubilité sont
30 données pour un grand nombre de polymères et de solvants, ces derniers comprenant un grand nombre de monomères par exemple dans Polymer Handbook (4^{ème} édition) Ed. J. Brandrup, E.H. Immergut et E.A. Gulke ; Pub. : John Wiley and Sons Inc. 1999, Chapitre « Solubility Parameter Value » par Eric A. Gulke VII/675 à
35 VII/714.

[0133] Le monomère (M1) est de préférence choisi parmi des monomères (méth)acryliques et/ou des monomères de vinyle et des mélanges de ceux-ci. Si le monomère (M1) est un mélange de

plusieurs monomères, le polymère (méth)acrylique (P1) est soluble dans le mélange comprenant le ou les monomère(s) (M1).

5 [0134] Le monomère (M1) est plus préférablement choisi parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12, des monomères styréniques et des mélanges de ceux-ci.

[0135] Dans un premier mode de réalisation préféré, le monomère (M1) comprend au moins 50 % en poids de méthacrylate de méthyle.

10

[0136] La composition liquide de la présente invention est moins visqueuse qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

15 [0137] La composition liquide de la présente invention peut être utilisée pour préparer un polymère à phases multiples mieux dispersé au lieu d'une composition liquide ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

20 [0138] **En ce qui concerne le procédé de** fabrication de la composition liquide, il comporte les étapes de

a) préparation d'une composition comprenant un polymère (méth)acrylique (P1) et un polymère à phases multiples

25 b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un monomère (M1)

le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide étant entre 1/99 et 25/75.

30 [0139] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) a une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mole. Le polymère (méth)acrylique (P1) est le même que celui défini auparavant.

35 [0140] La composition comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et un polymère à phases multiples peuvent être sous la forme de la poudre polymère telle qu'obtenue par les deux modes de réalisation préférés de la préparation.

[0141] Le procédé fournit une composition liquide qui est moins visqueuse qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[0142] Le procédé donne une composition liquide qui possède une
5 meilleure dispersion du polymère à phases multiples qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[0143] La poudre polymère agglomérée est mieux dispersée dans le solvant lorsque le polymère (méth)acrylique (P1) est présent.

[0144] Le procédé de l'invention pour la fabrication de la
10 composition liquide peut être utilisé pour préparer un polymère à phases multiples mieux dispersé qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[0145] Un aspect supplémentaire de l'invention est que la composition liquide comprenant

- 15 a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 b) un polymère à phases multiples et
 c) un monomère (M1)

 dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris
20 entre 1/99 et 25/75, peut être utilisée pour préparer une meilleure dispersion du polymère à phases multiples dans le monomère (M1) qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

25 [0146] Un autre aspect supplémentaire de l'invention est que la composition liquide comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 b) un polymère à phases multiples et
 c) un monomère (M1)

30 dans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère (M1) dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75, peut être utilisée pour la préparation de polymères modifiés par impact, par polymérisation du monomère (M1).

35

[0147] La composition liquide selon l'invention peut également être mélangée avec d'autres monomères et polymères qui ne font pas

partie de la composition avant la polymérisation du monomère (M1). La composition liquide selon l'invention peut être utilisée comme un mélange maître liquide.

[0148] Le polymère à phases multiples est mieux distribué dans la
5 matrice de polymère après la polymérisation qu'en utilisant une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[Procédés d'évaluation]

[0149] Mesures de viscosité

10 La viscosité est mesurée avec un rhéomètre MCR 301 d'Anton Paar. La géométrie Couette est utilisée. La température est de 25 °C et avec un taux de cisaillement de 0,1 s⁻¹ à 100 s⁻¹.

[0150] Température de transition vitreuse

15 Les transitions vitreuses (Tg) des polymères sont mesurées avec un équipement capable de réaliser une analyse thermomécanique. Un analyseur RDAII « RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER » proposé par Rheometrics Company a été utilisé. L'analyse thermomécanique mesure avec précision les modifications viscoélastiques d'un
20 échantillon en fonction de la température, de la contrainte ou de la déformation appliquée. L'appareil enregistre en continu la déformation de l'échantillon, en maintenant la contrainte fixe, pendant un programme contrôlé de variation de la température.

Les résultats sont obtenus en traçant, en fonction de la
25 température, le module élastique (G'), le module de perte et la tan delta. La Tg est la valeur de température la plus élevée lue dans la courbe tan delta, lorsque la dérivée de tan delta est égale à zéro.

[0151] Masse moléculaire

30 La masse moléculaire moyenne en masse (Mw) des polymères est mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

[0152] Analyse de la taille de particules

La taille de particules des particules primaires après la
35 polymérisation en couches multiples est mesurée avec un Zetasizer. La taille de particules de la poudre de polymère après récupération est mesurée avec un Mastersizer 3000 Malvern de MALVERN.

Pour l'estimation de la taille moyenne de particules de poudre en poids, de la distribution de la taille de particules et du rapport des particules fines, un appareil Mastersizer 3000 Malvern avec des optiques de 300 mm, mesurant une plage de 0,5 à 5 880 μm est utilisé.

[Exemples]

[0153] La synthèse du polymère à phases multiples (particules coeur-écorce) est réalisée selon l'exemple de l'échantillon 1 de 10 WO2012/038441 pour obtenir un polymère à phases multiples. Le polymère à phases multiples CS1 est obtenu. Il comprend une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C (constitué essentiellement d'acrylate de butyle) et une phase (B) comprenant un polymère (B1) 15 ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C (constitué essentiellement de méthacrylate de méthyle). Le polymère à phases multiples CS1 est conservé en tant que dispersion aqueuse pour une utilisation ultérieure.

[0154] La synthèse d'un type de polymère (méth)acrylique (P1) 20 est réalisée selon deux modes de réalisation : premièrement, le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé en présence du polymère à phases multiples CS1. Le polymère (méth)acrylique (P1) est produit comme une couche additionnelle du polymère à phases multiples CS. Et dans un deuxième mode de réalisation, le polymère 25 (méth)acrylique (P1) est polymérisé à part et mélangé ou combiné avec le polymère à phases multiples après la fin de la polymérisation du polymère (méth)acrylique (P1).

[0155] Exemple comparatif 1 : Le polymère à phases multiples CS1 30 est mélangé avec le méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C sous agitation de manière à ce que 15 % en poids de CS1 soient dans la composition liquide par rapport au MMA.

[0156] Exemple 1 : Le polymère (méth)acrylique (P1) est produit 35 comme couche additionnelle du polymère à phases multiples CS1. Un procédé semi-continu est utilisé : chargement dans un réacteur, avec agitation de 6400 g de polymère à phases multiples (CS1) dans de l'eau désionisée, 0,01 g de FeSO_4 et 0,032 g d'acide

éthylènediaminetétraacétique, sel de sodium (dissous dans 10 g d'eau désionisée), 3,15 g de sulfoxylate formaldéhyde de sodium dissous dans 110 g d'eau désionisée et 21,33 g d'émulsifiant sel de potassium d'acides gras de suif de bœuf (dissous dans 139,44 g d'eau), et le mélange a été agité jusqu'à dissolution complète des matières brutes ajoutées à l'exception du polymère coeur-écorce. Trois purges à l'azote sous vide ont été effectuées à la suite et le réacteur a été laissé sous vide modéré. Le réacteur a été ensuite chauffé. Dans le même temps, un mélange comprenant 960,03 g de méthacrylate de méthyle, 106,67 g de diméthylacrylamide et 10,67 g de n-octyl mercaptan a été dégazé à l'azote pendant 30 minutes. Le réacteur est chauffé à 63 °C et maintenu à cette température. Ensuite, le mélange de monomères a été introduit dans le réacteur en 180 minutes en utilisant une pompe. En parallèle, une solution de 5,33 g d'hydroperoxyde de tert-butyle (dissous dans 100 g d'eau désionisée) est introduite (même temps d'addition). Les tubulures ont été rincées avec 50 g et 20 g d'eau. Ensuite le mélange réactionnel a été chauffé à une température de 80 °C et on a ensuite laissé la polymérisation se terminer pendant 60 minutes après la fin de l'ajout des monomères. Le réacteur a été refroidi jusqu'à 30 °C. La masse moléculaire moyenne en masse du polymère (méth)acrylique P1 est $M_w = 28\ 000$ g/mole.

[0157] La composition finale de polymères a été ensuite récupérée, la composition de polymères étant séchée par séchage par atomisation. La composition de polymères obtenue est mélangée avec du méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C sous agitation de manière à ce que 15 % en poids de CS1 par rapport au MMA soient dans la composition liquide comprenant le MMA, le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples CS1.

[0158] Exemple 2 : le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé à part et mélangé ou combiné avec le polymère à phases multiples CS1. Synthèse du polymère (méth)acrylique (P1) : procédé semi-continu : chargement dans un réacteur, avec agitation, de 1700 g d'eau désionisée, 0,01 g de $FeSO_4$ et 0,032 g d'acide éthylènediaminetétraacétique, sel de sodium (dissous dans 10 g d'eau désionisée), 3,15 g de sulfoxylate de formaldéhyde de sodium dissous dans 110 g d'eau désionisée et 21,33 g d'émulsifiant sel de

potassium d'acide gras de suif de bœuf (dissous dans 139,44 g d'eau), et le mélange a été agité jusqu'à dissolution complète. Trois purges à l'azote sous vide ont été effectuées à la suite et le réacteur a été laissé sous vide modéré. Le réacteur a été ensuite
5 chauffé. Dans le même temps, un mélange comprenant 960,03 g de méthacrylate de méthyle, 106,67 g de diméthylacrylamide et 10,67 g de n-octyl mercaptan a été dégazé à l'azote pendant 30 minutes. Le réacteur est chauffé à 63 °C et maintenu à cette température. Ensuite, le mélange de monomères a été introduit dans le réacteur en
10 180 minutes en utilisant une pompe. En parallèle, une solution de 5,33 g d'hydroperoxyde de tert-butyle (dissous dans 100 g d'eau désionisée) est introduite (même temps d'addition). Les tubulures ont été rincées avec 50 g et 20 g d'eau. Ensuite le mélange réactionnel a été chauffé à une température de 80 °C et on a ensuite
15 laissé la polymérisation se terminer pendant 60 minutes après la fin de l'ajout des monomères. Le réacteur a été refroidi à 30 °C. La teneur en solides obtenue est de 34,2 %. La masse moléculaire moyenne en masse du polymère (méth)acrylique P1 est $M_w = 28\ 000$ g/mole.

20 **[0159]** La dispersion aqueuse du polymère à phases multiples CS1 et le polymère (méth)acrylique (P1) sont mélangés en quantités telles que le rapport pondéral basé sur le polymère solide entre le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples CS1 est 15/85. Le mélange a été récupéré sous la forme d'une poudre par
25 séchage par atomisation.

[0160] Le mélange obtenu est mélangé avec du méthacrylate de méthyle à 20 °C sous agitation de manière à ce que 15 % en poids de CS1 par rapport au MMA soient dans la composition liquide comprenant le MMA, le polymère (méth)acrylique (P1) et le
30 polymère à phases multiples CS1.

[0161] Exemple 3 : l'exemple 2 est répété, mais le rapport pondéral basé sur le polymère solide entre le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples CS1 est
25/75.

35 **[0162]** La viscosité des compositions liquides respectives est mesurée.

[0163] Tableau 1 - résultats de viscosité des compositions liquides

Exemple	Échantillon	Viscosité [Pa.s] à 1 s ⁻¹	Teneur en solides des polymères (CS1+P1) dans la composition [% en poids]	Teneur en solide de CS1 dans la composition [% en poids]
Exemple comparatif 1	Composition liquide de MMA avec 15 % en poids de CS1	139	15	15
Exemple 1	Composition liquide de MMA à partir de CS1 et de polymère d'écorce additionnel P1	41	16,87	15
Exemple 2	Composition liquide de MMA à partir d'un mélange de P1 et CS1 au rapport pondéral de 15/85	20	17,64	15
Exemple 3	Composition liquide de MMA à partir d'un mélange de P1 et CS1 au rapport pondéral 25/75	15	20	15

- 5 **[0164]** Comme indiqué dans le tableau 1, la teneur globale en solide du polymère augmente alors que le rapport du polymère à phases multiples reste constant à 15 % en poids par rapport au monomère M1=MMA, mais la viscosité dynamique de la composition diminue.
- 10 **[0165]** Les particules cœur-écorce sont dispersées plus efficacement en ayant un volume effectif inférieur dans la composition liquide, lorsque le polymère méthacrylique (P1) est présent.

REVENDEICATIONS

1. Composition liquide comprenant :
 - 5 a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 - b) un polymère à phases multiples formé de manière séquentielle par un procédé de polymérisation à phases multiples et
 - c) un monomère (M1) qui est liquide au moins dans la plage de température entre 0 °C et 60 °C et le monomère (M1) comprend
 - 10 une double liaison carbone C=Cdans laquelle le rapport pondéral du polymère à phases multiples au monomère dans la composition liquide est compris entre 1/99 et 25/75,
caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) a une
- 15 masse moléculaire moyenne en masse Mw inférieure à 50 000 g/mole mesurée par chromatographie d'exclusion stérique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) a une masse moléculaire moyenne
- 20 en masse Mw entre 6000 g/mole et 50 000 g/mole.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) est soluble dans le monomère (M1).
- 25 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le monomère (M1) est choisi parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12, des monomères styréniques ou des mélanges de ceux-ci.
- 30 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère à phases multiples comprend
- a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C
- 35 b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C,

la température de transition vitreuse est mesurée par l'analyse thermomécanique.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que la phase (A) est la première phase et la phase (B) comprenant le polymère (B1) est greffée sur la phase (A) comprenant le polymère (A1).

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 6 caractérisée en ce que les polymères (A1) et (B1) sont des polymères acryliques ou méthacryliques.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 6 caractérisée en ce que le polymère (A1) comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) comprend au moins 50 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12.

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) comprend de 50 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 0 % en poids et 50 % en poids d'un monomère fonctionnel selon la formule (1) ou (2) :



R_1 étant choisi dans l'une et l'autre des formules (1) et (2) parmi H ou CH_3 ; et dans la formule (1) Y est O, R_5 est H ou un radical aliphatique ou aromatique ayant au moins un atome qui n'est pas C ou H ; et dans la formule (2) Y est N et R_4 et/ou R_3 est H ou un radical aliphatique ou aromatique.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 1 % en poids et 30 % en poids d'un monomère fonctionnel selon la formule (1) ou (2) :



R_1 étant choisi dans l'une et l'autre des formules (1) et (2) parmi H ou CH_3 ; et dans la formule (1) Y est O, R_5 est H ou un radical aliphatique ou aromatique ayant au moins un atome qui n'est pas C ou H ; et dans la formule (2) Y est N et R_4 et/ou R_3 est H ou un radical aliphatique ou aromatique.

13. Composition selon la revendication 11 ou 12, caractérisée en ce que le comonomère fonctionnel est choisi dans le groupe constitué par : (méth)acrylate de glycidyle, acide acrylique ou

méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, acrylate ou méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou les méthacrylates de 2-aminoéthyle sont facultativement rendus quaternaires, monomères d'acrylate ou de méthacrylate comprenant
5 un groupe phosphonate ou phosphate, (méth)acrylates d'alkyl imidazolidinone, (méth)acrylates de polyéthylène glycol.

14. Procédé de fabrication d'une composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comprenant les étapes de
10 a) préparation d'une composition comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples
b) mélange de la composition de l'étape précédente avec le monomère (M1)
le rapport du polymère à phases multiples au monomère dans la
15 composition liquide étant entre 1/99 et 25/75.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) a une masse moléculaire moyenne en masse M_w entre 10 000 g/mole et 40 000 g/mole.
20

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) est formé comme une couche supplémentaire du polymère à phases multiples.

25 17. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que la composition comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples est produite par un procédé à étapes multiples et comprend les étapes consécutives de

30 a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C

35 b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la

phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

5 c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (Pl_m) pour obtenir une couche dans cette phase supplémentaire comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

10 18. Procédé selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé à part et mélangé ou combiné avec le polymère à phases multiples.

15 19. Utilisation de la composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18 pour préparer une meilleure dispersion du polymère à phases multiples dans le monomère (M1) qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

20 20. Utilisation de la composition liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18 pour la préparation de polymères modifiés par impact.

25

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

WO 2014/135815 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 septembre 2014 (2014-09-12)

WO 2014/135816 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 septembre 2014 (2014-09-12)

EP 0 985 692 A2 (ROHM & HAAS [US]) 15 mars 2000 (2000-03-15)

WO 2007/135344 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; DELPRAT PATRICK [FR]) 29 novembre 2007 (2007-11-29)

WO 2012/038441 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; PIRRI ROSANGELA [FR]; GIROIS STEPHANE [US]; DARGEL) 29 mars 2012 (2012-03-29)

EP 2 881 436 A1 (TEIJIN LTD [JP]; KANEKA CORP [JP]) 10 juin 2015 (2015-06-10)

WO 2009/126373 A2 (ARKEMA INC [US]; LYONS JASON M [US]; SINGH NAVNEETH S [US]; SHEN XIANF) 15 octobre 2009 (2009-10-15)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT