

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 031 106

②1 N° d'enregistrement national : **14 63308**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 J 3/12 (2016.01), C 08 F 2/22, C 08 L 33/06, 51/06, 63/00**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 **Date de dépôt** : 24.12.14.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 01.07.16 Bulletin 16/26.

⑤6 **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

Demande(s) d'extension :

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

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

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

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

⑤4 **COMPOSITION DE POLYMERES A PHASES MULTIPLES, SON PROCEDE DE PREPARATION, SON UTILISATION ET COMPOSITION LA COMPRENANT.**

⑤7 La présente invention concerne un polymère à phases multiples sous forme de particules polymère, sa composition et son procédé de préparation.

En particulier, la présente invention concerne un polymère à phases multiples sous forme de particules polymère, préparé par un procédé à phases multiples, la dernière phase comprenant un polymère présentant un bas poids moléculaire.

Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de polymères, sous forme de particules polymère, préparé par un procédé à phases multiples comprenant au moins trois phases, la dernière phase comprenant un polymère présentant un bas poids moléculaire, son procédé de préparation, son utilisation comme modificateur de la résistance aux chocs dans des compositions de polymères pour des matériaux composites comprenant des résines thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques et des compositions et des objets la comprenant.

FR 3 031 106 - A1



Composition de polymères à phases multiples, son procédé de préparation, son utilisation et composition la comprenant

Domaine de l'invention

5 [001] La présente invention concerne un polymère à phases multiples sous forme de particules polymère, sa composition et son procédé de préparation.

[002] En particulier, la présente invention concerne un polymère à phases multiples sous forme de particules polymère, préparé par un
10 procédé à phases multiples, la dernière phase comprenant un polymère présentant un bas poids moléculaire.

[003] Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de polymères, sous forme de particules polymère, préparée par un procédé à phases multiples comprenant au moins
15 trois phases, la dernière phase comprenant un polymère présentant un bas poids moléculaire, son procédé de préparation, son utilisation comme modificateur de la résistance aux chocs dans des compositions de polymères pour des matériaux composites comprenant des résines thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques
20 et des compositions et des objets la comprenant.

[Problème technique]

[004] Les pièces ou objets mécaniques ou structurés qui doivent absorber des contraintes élevées pendant leur utilisation sont
25 largement produits à partir de matériaux composites. Un matériau composite est une combinaison macroscopique d'au moins deux matériaux non miscibles. Le matériau composite est composé d'au moins un matériau de matrice qui forme une phase continue pour la cohésion de la structure et d'un matériau de renforcement
30 présentant différentes architectures pour les propriétés mécaniques.

[005] Le but de l'utilisation de matériaux composites est d'atteindre des performances du matériau composite qui ne sont pas disponibles partant de ses constituants séparés s'ils sont
35 utilisés seuls. Par conséquent, les matériaux composites sont largement utilisés dans différents secteurs industriels comme par exemple la construction, l'automobile, l'aérospatiale, le

transport, les loisirs, le domaine électronique et les sports, notamment en raison de leurs meilleures performances mécaniques (résistance à la traction plus élevée, module de traction plus élevé, résistance aux propagations de fissures plus élevée) et de leur basse densité par rapport aux matériaux homogènes.

5 [006] La classe la plus importante en volume à l'échelle industrielle commerciale est constituée par les composites présentant des matrices organiques, le matériau de matrice étant généralement un polymère. La matrice principale ou phase continue
10 d'un matériau composite polymère est soit un polymère thermoplastique, soit un polymère thermodurcissable.

[007] Les polymères thermodurcissables sont formés de structures tridimensionnelles réticulées. La réticulation est obtenue par le
15 durcissement de groupes réactifs à l'intérieur de ce qu'on appelle le prépolymère. Le durcissement peut par exemple être obtenu par chauffage des chaînes polymères en vue de réticuler et de durcir le matériau de manière permanente.

[008] En vue de préparer le matériau composite polymère, le
20 prépolymère est mélangé avec l'autre composant, tels que des billes ou des fibres de verre ou un autre composant qui est mouillé ou imprégné et durci ensuite. Des exemples pour des prépolymères ou matériaux de matrice thermodurcissables sont les polyesters insaturés, les esters de vinyle, les résines époxy ou
25 phénoliques.

[009] Une fois durcies, les résines thermodurcissables présentent d'excellentes propriétés en termes de stabilité dimensionnelle, de résistance mécanique, de propriétés d'isolation électrique, de
30 résistance thermique, de résistance à l'eau et de résistance chimique. Ces résines thermodurcissables sont par exemple des résines époxy ou des résines phénoliques. Cependant, ces résines durcies présentent une faible résistance aux fractures et sont cassantes.

35

[010] Les polymères thermoplastiques sont constitués de polymères linéaires ou ramifiés qui ne sont pas réticulés. Les polymères

thermoplastiques peuvent être chauffés en vue de mélanger les constituants nécessaires (par exemple un substrat fibreux et un polymère thermoplastique pour la matrice) en vue de produire le matériau composite et être refroidis pour le durcissement. Le mouillage ou l'imprégnation correct(e) des fibres par le polymère thermoplastique ne peut être obtenu(e) que si la résine thermoplastique est suffisamment fluide.

[011] Une autre manière pour imprégner le substrat fibreux est de dissoudre le polymère thermoplastique dans un solvant organique ou d'utiliser un sirop sur base de monomères ou d'un mélange de monomères et de polymères.

[012] En vue de garantir et d'obtenir des performances mécaniques satisfaisantes sur une grande plage de température, les performances de résistance aux chocs de la matrice thermoplastique polymère doivent être augmentées.

[013] Usuellement, les modificateurs de la résistance aux chocs sous forme de particules cœur-écorce sont préparés par un procédé à phases multiples, au moins une phase comprenant un polymère de type élastomère. Ensuite, les particules sont incorporées dans les polymères fragiles, en vue d'augmenter leur résistance au choc.

[014] Cependant, la dispersion de ce type de polymères à phases multiples n'est pas facile dans tous les types de résines ou de polymères, en particulier les résines époxy.

[015] Une bonne dispersion homogène est nécessaire pour obtenir des performances de résistance aux chocs satisfaisantes.

[016] L'objectif de la présente invention est de proposer une composition de polymères à phases multiples qui est rapidement et facilement dispersible dans des résines époxy liquides et/ou réactives ou des polymères (méth)acryliques.

[017] Un objectif de la présente invention est également de proposer une composition de polymères à phases multiples qui est facilement dispersible dans des résines époxy liquides et/ou réactives sous forme d'une poudre de polymère.

[018] Un objectif supplémentaire de la présente invention est de proposer une composition de polymères à phases multiples sous forme d'une poudre sèche de polymère qui est facilement dispersible dans des résines époxy liquides et/ou réactives.

5

[019] Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé pour préparer une composition de polymères à phases multiples qui est facilement dispersible dans des résines époxy liquides et/ou réactives.

10

[020] Encore un autre objectif de la présente invention réside dans un procédé pour produire une composition sèche de polymères à phases multiples qui est facilement dispersible dans des résines époxy liquides et/ou réactives.

15

[021] Encore un objectif supplémentaire est de proposer une composition de résine époxy durcie à résistance au choc modifiée qui présente des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.

20

[ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION] Etat antérieur de la technique

[022] Le document EP 0 228 450 divulgue des composés époxy modifiés par un élastomère. La composition comprend une phase continue de résine époxy et une phase discontinue de particules d'élastomère dispersées dans la phase continue. Les particules d'élastomère sont des particules d'élastomère greffées. Les particules d'élastomère sont dispersées dans la phase époxy par un dispositif de mélange ou de cisaillement.

25

[023] Le document EP 0 911 358 divulgue l'utilisation de copolymères à blocs comme modificateurs de la résistance au choc dans une résine époxy. Toutefois, les copolymères à blocs sont relativement coûteux et il est préféré de disperser des modificateurs de résistance au choc de type cœur-écorce standard dans la résine époxy.

35

[024] Le document FR 2934866 divulgue une préparation d'un polymère spécifique à structure cœur-écorce présentant une écorce fonctionnelle comprenant des monomères hydrophiles. Les polymères à structure cœur-écorce sont utilisés comme modificateur de résistance aux chocs dans des polymères thermodurcis.

[025] Le document EP 1 632 533 décrit un procédé pour la production d'une résine époxy modifiée. La composition de résine époxy présente des particules de polymère de type élastomère dispersées en son sein par un procédé qui amène les particules en contact avec un milieu organique qui disperse les particules d'élastomère.

[026] Le document EP 1 666 519 divulgue un procédé pour produire des particules de polymère élastomérique et un procédé pour une composition de résine les contenant.

[027] Le document EP 2 123 711 divulgue une composition de résine thermodurcissable présentant des particules de polymère élastomérique dispersées en son sein et un procédé de production correspondant.

[028] Aucun des documents de l'état antérieur de la technique ne divulgue un polymère à phases multiples comprenant une phase présentant un polymère présentant un bas poids moléculaire.

[Brève description de l'invention]

[029] De manière surprenante, il a été trouvé qu'une composition de polymères sous forme de particules polymères comprenant :

- a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C
- b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C et
- c) une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

obtenue par un procédé à phases multiples comprenant au moins trois phases, caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen, M_w , inférieur à 100 000 g/mole, peut être facilement dispersée dans un matériau de matrice polymère pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques.

[030] De manière surprenante, il a également été trouvé qu'un **procédé** de production de la composition de polymères comprenant les étapes consistant à :

a) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

b) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C

c) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans la phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole, permet d'obtenir une composition de polymères, sous forme de particules polymères, qui peut être facilement dispersée dans un matériau de matrice polymère pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques.

[031] De manière surprenante, il a également été trouvé qu'une composition de polymères comprenant :

- i) un polymère (P1) et
- ii) un polymère obtenu par un procédé à phases multiples présentant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

5 b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C et

c) une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

10 caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole présente des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.

[Description détaillée de l'invention]

15 **[032]** Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition de polymères sous forme de particules polymères, comprenant

20 a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C et

25 c) une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

obtenue par un procédé à phases multiples comprenant au moins trois phases, caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

30

[033] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un **procédé** de production de la composition de polymères comprenant les étapes consistant à

35 a) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant un polymère

(A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

b) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C

c) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans la phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

caractérisé en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

[034] Dans un troisième aspect, la présente invention concerne un **procédé** de production de la composition de polymères comprenant les étapes consistant à

a) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

b) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C

c) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans la phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

d) récupérer la composition de polymères

caractérisé en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

[035] Dans un quatrième aspect, la présente invention concerne une composition de polymères comprenant

- i) un polymère (P1) et
- ii) un polymère obtenu par un procédé à phases multiples présentant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C et

c) une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole présente des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.

[036] L'expression "poudre de polymère" telle qu'utilisée désigne un grain de poudre comprenant un polymère dans la plage d'au moins 1 μm , obtenu par l'agglomération de particules primaires comprenant un polymère dans la plage nanométrique.

[037] L'expression "particule primaire" telle qu'utilisée désigne une particule sphérique comprenant un polymère dans la plage nanométrique. De préférence, la particule primaire présente une taille moyenne en poids de particule entre 50 nm et 500 nm.

[038] L'expression "taille de particule" telle qu'utilisée désigne le diamètre volumique moyen d'une particule considérée comme sphérique.

[039] L'expression "polymère thermoplastique" telle qu'utilisée désigne un polymère qui devient liquide ou qui devient plus liquide ou moins visqueux lorsqu'il est chauffé et qui peut prendre de nouvelles formes par l'application de la chaleur et de la pression.

[040] Par l'expression "polymère thermodurcissable" telle qu'utilisée, on désigne un prépolymère dans un état mou, solide ou

visqueux qui change de manière irréversible en un réseau polymère infusible, insoluble par durcissement.

5 [041] Par l'expression "composite à matrice polymère" telle qu'utilisée, on désigne un matériau à plusieurs composants comprenant de multiples domaines de phase différents dans lesquels au moins un type de domaine de phase est une phase continue et dans lequel au moins un composant est un polymère.

[042] Le terme "copolymère" tel qu'utilisé désigne que le polymère est constitué par au moins deux monomères différents.

10 [043] L'expression "polymère à phases multiples" telle qu'utilisée désigne un polymère formé selon un mode séquentiel par un procédé de polymérisation à phases multiples. On préfère un procédé de polymérisation en émulsion à phases multiples dans lequel le premier polymère est un polymère de première phase et le deuxième
15 polymère est un polymère de deuxième phase, c'est-à-dire que le deuxième polymère est formé par polymérisation en émulsion en présence du premier polymère en émulsion, au moins deux phases étant différentes en composition.

20 [044] Le terme "(méth)acrylique" tel qu'utilisé désigne tout type de monomères acryliques et méthacryliques.

[045] L'expression "polymère (méth)acrylique" telle qu'utilisée désigne que le polymère (méth)acrylique comprend essentiellement des polymères comprenant des monomères (méth)acryliques qui
25 représentent jusqu'à 50% en poids ou plus du polymère (méth)acrylique.

[046] Par le terme "sec" tel qu'utilisé, on désigne que le rapport d'eau résiduelle est inférieur à 1% en poids.

[047] **En ce qui concerne la particule polymère selon l'invention,** qui est la particule primaire, elle présente une taille moyenne en
30 poids de particule entre 15 nm et 900 nm. De préférence, la grosseur pondérale moyenne de particule du polymère est entre 40 nm et 400 nm, plus préférentiellement entre 75 nm et 350 nm et avantageusement entre 30 nm et 500 nm. Les particules primaires de polymère peuvent être agglomérées ce qui donne la poudre de
35 polymère de l'invention.

[048] La particule primaire de polymère selon l'invention présente une structure multicouche comprenant au moins une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C, au moins une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 60°C et au moins une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 30°C.

10 **[049]** Dans un premier mode de réalisation, le polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C comprend au moins 50% en poids d'unités polymères provenant d'acrylate d'alkyle et la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère présentant la structure multicouche.
15 En d'autres termes, la phase (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère, comme représenté schématiquement dans la figure 1.

[050] En ce qui concerne le polymère (A1) du premier mode de réalisation, il s'agit d'un polymère (méth)acrylique comprenant au moins 50% en poids d'unités polymères provenant de monomères acryliques. De préférence, 60% en poids et plus préférablement 70% et avantageusement 80% en poids du polymère (A1) sont des monomères acryliques.

25 **[051]** Le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères choisis parmi les acrylates de C1-C12-alkyle ou des mélanges correspondants. Encore plus préférablement, le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères acryliques de C2-C8-alkyle ou des mélanges correspondants.

30 **[052]** Le polymère (A1) peut comprendre un ou des comonomères qui sont copolymérisables avec le monomère acrylique, tant que le polymère (A1) présente une température de transition vitreuse inférieure à 10°C.

[053] Le ou les comonomères dans le polymère (A1) sont de préférence choisis parmi les monomères (méth)acryliques et/ou les monomères de vinyle.

35 **[054]** Le plus préférablement, les comonomères acryliques ou méthacryliques du polymère (A1) sont choisis parmi l'acrylate de

méthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et les mélanges correspondants, tant que le polymère (A1) présente
5 une température de transition vitreuse inférieure à 10°C.

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

[056] Plus préférablement, la température de transition vitreuse Tg du polymère (A1) comprenant au moins 70% en poids d'unités
10 polymères provenant d'acrylate de C2-C8-alkyle est située entre -100°C et 10°C, encore plus préférablement entre -80°C et 0°C et avantageusement entre -70°C et -20°C.

[057] Dans un deuxième mode de réalisation, le polymère (A1)
15 présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C comprend au moins 50% en poids d'unités polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère présentant la structure multicouche. En d'autres termes, la phase (A) comprenant le
20 polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère.

[058] À titre d'exemple, pour le polymère (A1) du noyau du deuxième mode de réalisation, on peut mentionner les homopolymères d'isoprène ou les homopolymères de butadiène, les copolymères d'isoprène-butadiène, les copolymères d'isoprène et d'au plus 98%
25 en poids d'un monomère de vinyle et les copolymères de butadiène et d'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 préféré, le noyau est un homopolymère de
30 butadiène.

[059] Plus préférablement, la température de transition vitreuse Tg du polymère (A1) comprenant au moins 50% en poids d'unités polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène est située entre
35 -100°C et 10°C, encore plus préférablement entre -80°C et 0°C et avantageusement entre -70°C et -20°C.

[060] En ce qui concerne le polymère (B1), on peut mentionner les homopolymères et les copolymères comprenant des monomères

présentant des doubles liaisons et/ou des monomères de vinyle. De préférence le polymère (B1) est un polymère (méth)acrylique.

5 **[061]** De préférence, le polymère (B1) comprend au moins 70% en poids de monomères choisis parmi les (méth)acrylates de C1-C12-alkyle. Encore plus préférablement, le polymère (B1) comprend au moins 80% en poids de monomères de type méthacrylate de C1-C4-alkyle et/ou de type acrylate de C1-C8-alkyle.

10 **[062]** Tout à fait préférablement, les monomères acryliques ou méthacryliques du polymère (B1) sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et les mélanges correspondants, tant que le polymère (B1) présente une température de transition vitreuse d'au moins 60°C.

15 **[063]** Avantageusement, le polymère (B1) comprend au moins 70% en poids d'unités monomères provenant du méthacrylate de méthyle.

[064] De préférence, la température de transition vitreuse Tg du polymère (B1) est située entre 60°C et 150°C. La température de transition vitreuse du polymère (B1) est plus préférablement située entre 80°C et 150°C, avantageusement entre 90°C et 150°C et
20 plus avantageusement entre 100°C et 150°C.

[065] De préférence, le polymère (B1) est greffé sur le polymère préparé dans la phase précédente.

25 **[066]** Dans certains modes de réalisation, le polymère (B1) est réticulé.

Dans un mode de réalisation, le polymère (B1) comprend un comonomère fonctionnel. Le copolymère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, comme par exemple
30 le diméthylacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-aminoéthyle qui sont éventuellement quaternisés, les (méth)acrylates de polyéthylèneglycol, les monomères de vinyle solubles dans l'eau, tels que la N-vinylpyrrolidone ou des mélanges correspondants. De
35 préférence, le groupe polyéthylèneglycol de (méth)acrylates de polyéthylèneglycol présente un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mole à 10 000 g/mole.

[067] En ce qui concerne le polymère (C1), il présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole, de préférence inférieur à 90 000 g/mole, plus préférablement inférieur à 80 000 g/mole, encore plus préférablement inférieur à 70 000 g/mole et avantageusement inférieur à 60 000 g/mole, plus avantageusement inférieur à 50 000 g/mole et encore plus avantageusement inférieur à 40 000 g/mole.

[068] Le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w supérieur à 2000 g/mole, de préférence supérieur à 3000 g/mole, plus préférablement supérieur à 4000 g/mole, encore plus préférablement supérieur à 5000 g/mole, avantageusement supérieur à 6000 g/mole, encore plus avantageusement supérieur à 6500 g/mole et encore plus avantageusement supérieur à 7000 g/mole.

[069] Le poids moléculaire en masse moyen M_w du polymère (C1) est situé entre 2000 g/mole et 100 000 g/mole, de préférence entre 3000 g/mole et 90 000 g/mole et plus préférablement entre 7000 g/mole et 40 000 g/mole.

[070] De préférence, le polymère (C1) est un copolymère comprenant des monomères (méth)acryliques. Plus préférablement, le polymère (C1) est un polymère (méth)acrylique. Encore plus préférablement, le polymère (C1) comprend au moins 70% en poids de monomères choisis parmi les (méth)acrylates de C1-C12-alkyle. Avantageusement de préférence, le polymère (C1) comprend au moins 80% en poids de monomères de type méthacrylate de C1-C4-alkyle et/ou de type acrylate de C1-C8-alkyle. Tout à fait préférablement, les monomères acryliques ou méthacryliques du polymère (C1) sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et les mélanges correspondants.

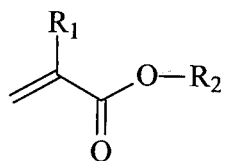
[071] De préférence, la température de transition vitreuse T_g du polymère (C1) est située entre 30°C et 150°C. La température de transition vitreuse du polymère (C1) est plus préférablement située entre 40°C et 150°C, avantageusement entre 45°C et 150°C et plus avantageusement entre 50°C et 150°C.

[072] De préférence le polymère (C1) n'est pas réticulé.

[073] De préférence, le polymère (C1) n'est pas greffé sur l'un quelconque des polymères (A1) ou (B1).

[074] Dans un mode de réalisation, le polymère (C1) comprend également un comonomère fonctionnel.

[075] Le comonomère fonctionnel présente la formule (1)



(1)

[076] dans laquelle R₁ est choisi parmi H ou CH₃ et R₂ représente H ou un radical aliphatique ou aromatique présentant au moins un atome qui n'est pas C ou H.

[077] De préférence, le monomère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle éventuellement quaternisés, les (méth)acrylates de polyéthylèneglycol. De préférence, le groupe polyéthylèneglycol de (méth)acrylates de polyéthylèneglycol présente un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mole à 10 000 g/mole.

[078] La particule primaire de polymère selon l'invention est obtenue par un procédé à phases multiples comprenant au moins trois phases.

[079] De préférence, le polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C préparé pendant la phase (A) est la première phase du procédé à phases multiples.

[080] De préférence, le polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 60°C préparé pendant la phase (B) est préparé après la phase (A) du procédé à phases multiples.

[081] De préférence, le polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 30°C préparé pendant la phase (C) est préparé après la phase (B) du procédé à phases multiples.

[082] Plus préférablement, le polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse supérieure à 30°C préparé pendant la phase (C) est la couche externe de la particule de polymère présentant une structure multicouche.

[083] Des phases intermédiaires supplémentaires pourraient exister, soit entre la phase (A) et la phase (B) et/ou entre la phase (B) et la phase (C).

[084] Le rapport pondéral r du polymère (C1) de la couche externe compris dans la phase (C) par rapport à la particule complète de polymère 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.

[085] Selon l'invention, le rapport r de la phase externe (C) comprenant le polymère (C1) par rapport à la particule complète de polymère est d'au plus 30% en poids.

[086] De préférence, le rapport du polymère (C1) au vu de la particule primaire de polymère est situé entre 5% en poids et 30% en poids et de préférence entre 5% en poids et 20% en poids.

[087] La température de transition vitreuse T_g des polymères respectifs peut être estimée par exemple par des procédés dynamiques tels qu'une analyse thermomécanique dynamique.

[088] En vue d'obtenir un échantillon des polymères respectifs (A1) et (B1), 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 individuellement des polymères respectifs des phases respectives. Le polymère (C1) peut être extrait pour estimer et mesurer la température de transition vitreuse T_g .

[089] **En ce qui concerne le procédé pour** la production de la composition de polymères selon l'invention, il comprend les étapes consistant à

a) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

b) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C

c) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (C_m) pour obtenir

une couche dans la phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

5 et est caractérisé en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

[090] De préférence, l'étape a) est effectuée avant l'étape b).

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

10 [092] Avantagusement, **le procédé pour** la production de la composition de polymères selon l'invention est un procédé à étapes multiples comprenant les étapes consécutives consistant à

15 a) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

20 b) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C

25 c) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans la phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

et est caractérisé en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

30 [093] Les monomères ou mélanges de monomères (A_m), (B_m) et (C_m) respectifs pour former respectivement les couches (A), (B) et (C) comprenant respectivement les polymères (A1), (B1) et (C1) sont identiques à ceux décrits ci-dessus. Les caractéristiques, respectivement des polymères (A1), (B1) et (C1) sont identiques à
35 celles décrites ci-dessus.

[094] De préférence, le **procédé pour** la production de la composition de polymères selon l'invention comprend l'étape supplémentaire d) de récupération de la composition de polymères.

5 [095] Par récupération, on entend la séparation partielle ou complète de la phase aqueuse et de la phase solide, cette dernière comprenant la composition de polymères.

[096] Plus préférablement, selon l'invention, la récupération de la composition de polymères est réalisée par coagulation ou séchage
10 par atomisation.

[097] Le séchage par atomisation est le procédé préféré pour la récupération et/ou le séchage pour le procédé de production d'une composition de poudre de polymère selon la présente invention si le polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse
15 inférieure à 10°C comprend au moins 50% en poids d'unités polymères provenant d'acrylate d'alkyle et si la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère présentant la structure multicouche.

[098] La coagulation est le procédé préféré pour la récupération
20 et/ou le séchage pour le procédé de production d'une composition de poudre de polymère selon la présente invention si le polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C comprend au moins 50% en poids d'unités polymères provenant d'isoprène ou de butadiène et si la phase (A) est la couche la
25 plus interne de la particule de polymère présentant la structure multicouche.

[099] Le **procédé pour** la production de la composition de polymères selon l'invention peut éventuellement comprendre l'étape
30 supplémentaire e) de séchage de la composition de polymères.

[0100] De préférence, l'étape de séchage e) est réalisée si l'étape d) de récupération de la composition de polymères est réalisée par coagulation.

[0101] De préférence, après l'étape de séchage e), la composition
35 de polymères comprend moins de 3% en poids, avantageusement moins de 1% en poids, d'humidité ou d'eau.

[0102] L'humidité d'une composition de polymères peut être mesurée par une balance thermique.

[0103] Le séchage du polymère peut être réalisé dans un four ou dans un four sous vide en chauffant la composition pendant 48 heures à 50°C.

[0104] La composition selon l'invention peut également être sous forme de particules de polymère plus grande : une poudre de polymère. La particule de poudre de polymère comprend des particules primaires agglomérées de polymère préparées par le procédé à phases multiples.

[0105] **En ce qui concerne la poudre de polymère** de l'invention, elle présente une taille moyenne en volume de particule D50 entre 1 µm et 500 µm. De préférence, la taille moyenne en volume de particule de la poudre de polymère est située entre 10 µm et 400 µm, plus préférentiellement entre 15 µm et 350 µm et avantageusement entre 20 µm et 300 µm.

[0106] La D10 de la distribution en volume des tailles des particules est d'au moins 7 µm et de préférence de 10 µm.

[0107] La D90 de la distribution en volume des tailles des particules est d'au plus 500 µm et de préférence de 400 µm, plus préférentiellement d'au plus 250 µm.

[0108] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition de polymères sous forme de la poudre de polymère selon l'invention en tant que modificateur de la résistance aux chocs dans des polymères, en vue d'obtenir une composition de polymères à résistance aux chocs modifiée. De préférence, les polymères sont des polymères thermodurcissables ou leurs précurseurs.

[0109] **En ce qui concerne la composition de polymères à résistance au choc modifiée** selon l'invention, elle comprend

i) un polymère (P1) et

ii) un polymère obtenu par un procédé à phases multiples présentant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

5 b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C et

c) une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

10 et est caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole présente des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.

[0110] Les variantes préférées et avantageuses du **procédé pour** la production de la composition de polymères obtenue par le procédé à phases multiples sont les mêmes que celles définies ci-dessus.

[0111] Les phases respectives (A), (B) et (C), comprenant respectivement les polymères (A1), (B1) et (C1), sont identiques à celles définies ci-dessus.

[0112] **La composition de polymères à résistance aux chocs modifiée** selon l'invention comprend entre 1% en poids et 50% en poids du polymère obtenu par le procédé à phases multiples.

[0113] Le polymère (P1) peut être un polymère thermodurcissable ou son précurseur ou un polymère thermoplastique.

25 [0114] **En ce qui concerne** les polymères thermodurcissables, on peut mentionner, à titre d'exemples, les résines de polyester insaturé, les polyacryliques, les polyuréthanes, les cyanoacrylates, les bismaléimides et les résines époxy réticulées par un durcisseur.

30 [0115] Dans un premier mode de réalisation spécifique de la composition de polymères à résistance aux chocs modifiée, le polymère (P1) est une résine époxy présentant une température de transition vitreuse supérieure à 120°C et le polymère (B1) comprend les comonomères fonctionnels définis ci-dessus.

[0116] en ce qui concerne les polymères thermoplastiques, on peut mentionner, à titre d'exemple, les polymères (méth)acryliques.

35 [0117] **En ce qui concerne le polymère de type résine époxy**, on peut mentionner le résorcinoldiglycidyléther, le bisphénol A-

diglycidyléther, le triglycidyl-p-aminophénol, le bromobisphénol F-diglycidyléther, le triglycidyléther de m-aminophénol, la tétraglycidylméthylènedianiline, le triglycidyléther du (trihydroxyphényl)méthane, les polyglycidyléthers de la novolaque de phénolformaldéhyde, les polyglycidyléthers de la novolaque d'ortho-crésol et les tétraglycidyléthers du tétraphényléthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent également être utilisés.

[0118] La composition de résine époxy selon l'invention comprend entre 1% et 50%, de préférence entre 2% en poids et 30% en poids et plus préférablement entre 5 et 20% du polymère obtenu par le procédé à phases multiples.

[Procédés d'évaluation]

[0119] Température de transition vitreuse

Les transitions vitreuses (T_g) des polymères sont mesurées à l'aide d'un équipement capable de réaliser une analyse thermomécanique dynamique. On a utilisé un RDAII "RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER" proposé par la société Rheometrics Company. L'analyse thermomécanique dynamique mesure précisément les changements viscoélastiques d'un échantillon en fonction de la température, de la contrainte ou de la déformation appliquées. L'appareil enregistre en continu la déformation de l'échantillon, en maintenant la contrainte fixée, pendant un programme régulé de variation de la température.

Les résultats sont obtenus en traçant, en fonction de la température, le module d'élasticité (G'), le module de perte (G'') et le facteur de perte ($\tan \delta$). La T_g est la valeur de température la plus élevée lue dans la courbe $\tan \delta$, lorsque la dérivée de $\tan \delta$ est égale à zéro.

[0120] Poids moléculaire

Le poids moléculaire en masse moyen (M_w) des polymères est mesuré par chromatographie d'exclusion de taille (SEC - size exclusion chromatography).

[0121] Analyse de la taille de particule

La taille des particules primaires après la polymérisation à phases multiples est mesurée par un Zetasizer.

La taille des particules de la poudre de polymère après la récupération est mesurée à l'aide d'un Malvern Mastersizer 3000 de
5 la société MALVERN.

Pour l'estimation de la taille moyenne en poids d'une particule de poudre, de la distribution des grosseurs des particules et du rapport de particules fines, on utilise un appareil Malvern Mastersizer 3000 équipé de lentilles de 300 mm, mesurant une plage
10 de 0,5-880 μm .

[Figures]

5 **[0122]** Figure 1 : structure schématique de la particule primaire de
polymère selon un mode de réalisation de l'invention comprenant un
cœur et deux écorces. Le cœur préparé dans la phase (A) comprend
le polymère (A1), l'écorce (1) préparée dans la phase (B) comprend
le polymère (B1) et l'écorce (2) préparée dans la phase (C)
10 comprend le polymère (C1).

[0123] Figure 2 : structure schématique de la composition de
polymères sous forme d'une poudre de polymère constituée par des
particules primaires agglomérées de polymère après un séchage par
15 atomisation.

Revendications

1. Composition de polymères sous forme de particules polymères comprenant :

- 5 a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C
- b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au
- 10 moins 60°C et
- c) une phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au
- moins 30°C

 obtenue par un procédé à phases multiples comprenant au moins

15 trois phases, caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

2. Composition de polymères selon la revendication 1, 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).

20

3. Composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la phase (C) comprenant le polymère (C1) n'est pas greffée sur l'un quelconque des polymères (A1) ou (B1).

25

4. Composition de polymères selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polymère (C1) comprend un comonomère fonctionnel ou en ce que les polymères (B1) et (C1) comprennent un comonomère fonctionnel.

30

5. Composition de polymères selon la revendications 4, caractérisée en ce que le monomère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par

35

exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle éventuellement quaternisés, les (méth)acrylates de polyéthylèneglycol.

5

6. Composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polymère (B1) est réticulé.

10

7. Composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les polymères (B1) et (C1) sont des polymères acryliques ou méthacryliques.

15

8. Composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le polymère (A1) comprend du butadiène comme monomère.

20

9. Composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que les polymères (A1), (B1) et (C1) sont des polymères acryliques ou méthacryliques.

25

10. Composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 7 ou 9, caractérisée en ce qu'au moins 80% en poids des monomères acryliques ou méthacryliques des polymères (A1), (B1) ou (C1) sont choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et les mélanges correspondants.

30

11. Procédé pour la production d'une composition de polymères, comprenant les étapes consistant à

35

a) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant un polymère

(A1) présentant une température de transition vitreuse inférieure à 10°C

5 b) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 60°C

10 c) polymériser, par une polymérisation en émulsion, un monomère ou un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans la phase (C) comprenant un polymère (C1) présentant une température de transition vitreuse d'au moins 30°C

caractérisé en ce que le polymère (C1) présente un poids moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

15

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée avant l'étape b).

20

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée en présence du polymère (A1) obtenu dans l'étape a).

25

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que les étapes a), b) et c) sont réalisées dans cet ordre.

30

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape supplémentaire d) de récupération de la composition de polymères.

35

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que l'étape d) est réalisée par coagulation ou séchage par atomisation.

17. Utilisation de la composition de polymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou obtenue par le procédé

selon l'une quelconque des revendications 11 à 16 comme modificateur de la résistance aux chocs.

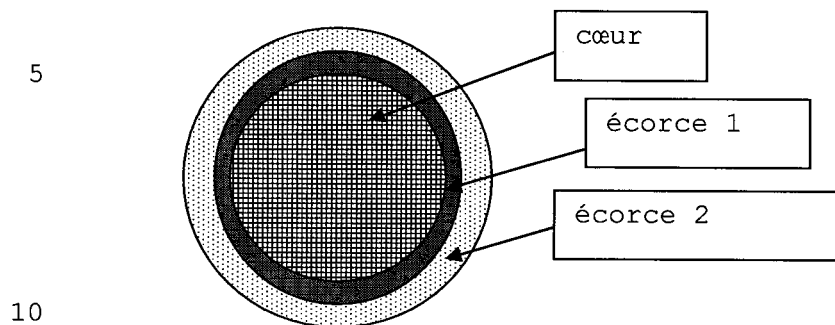
18. Composition de polymères, comprenant

- 5 i) un polymère (P1) et
 ii) un polymère obtenu par un procédé à phases multiples
 présentant
- 10 a) une phase (A) comprenant un polymère (A1)
 présentant une température de transition vitreuse
 inférieure à 10°C
- b) une phase (B) comprenant un polymère (B1)
 présentant une température de transition vitreuse d'au
 moins 60°C et
- 15 c) une phase (C) comprenant un polymère (C1)
 présentant une température de transition vitreuse d'au
 moins 30°C
- caractérisée en ce que le polymère (C1) présente un poids
 moléculaire en masse moyen M_w inférieur à 100 000 g/mole.

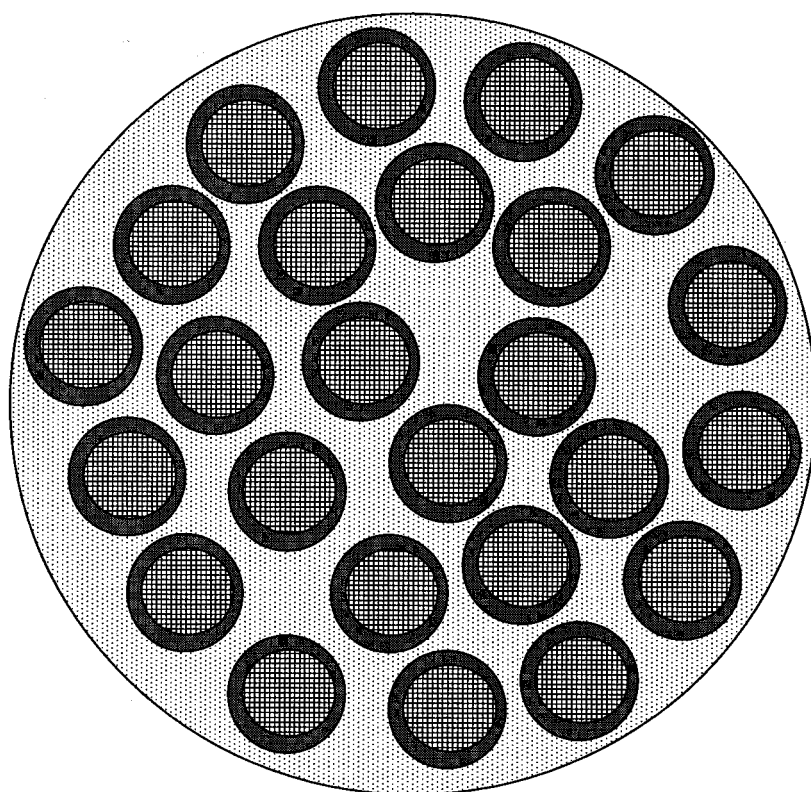
20 19. Composition de polymères selon la revendication 18,
caractérisée en ce que le polymère obtenu par le procédé à
phases multiples est préparé selon le procédé suivant l'une
quelconque des revendications 11 à 16.

25 20. Composition de polymères selon la revendication 18 ou 19,
caractérisée en ce que le polymère (P1) est un polymère
thermodurcissable ou son précurseur ou un polymère
thermoplastique.

Figure 1



15 Figure 2





**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 810835
FR 1463308

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 2 123 711 A1 (KANEKA CORP [JP]) 25 novembre 2009 (2009-11-25) * le document en entier * -----	1-20	C08J3/12 C08F2/22 C08L33/06 C08L51/06 C08L63/00
A	FR 2 934 866 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 février 2010 (2010-02-12) * le document en entier * -----	1-20	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
30 octobre 2015		Iraegui Retolaza, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1463308 FA 810835**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **30-10-2015**

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

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2123711	A1	25-11-2009	
		EP 2123711 A1	25-11-2009
		JP 5544162 B2	09-07-2014
		TW 200846404 A	01-12-2008
		US 2010099800 A1	22-04-2010
		WO 2008105189 A1	04-09-2008

FR 2934866	A1	12-02-2010	AUCUN
