

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 053 348**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②1 N° d'enregistrement national : **16 56097**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 33/06** (2017.01), C 08 L 33/08, 33/12, 7/00, 9/00, B 29 C 41/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 **Date de dépôt** : 29.06.16.

③0 **Priorité** :

④3 **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 05.01.18 Bulletin 18/01.

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)** : ESCALE PIERRE, GERARD PIERRE, COUFFIN ALINE et INOUBLI RABER.

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

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

⑤4 **COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMERE A PHASES MULTIPLES ET DEUX POLYMERES (METH)ACRYLIQUES DIFFERENTS, SON PROCEDE DE PREPARATION ET ARTICLE LA COMPENANT.**

⑤7 La présente invention concerne une composition comprenant deux polymères (méth) acryliques différents et un polymère à phases multiples.

En particulier, la présente invention concerne une composition polymère comprenant deux polymères (méth) acryliques différents et un polymère à phases multiples. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle composition polymère.

Plus particulièrement, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition à impact modifié comprenant deux polymères (méth) acryliques différents et un polymère à phases multiples.

FR 3 053 348 - A1



COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMERE A PHASES MULTIPLES ET DEUX
POLYMERES (METH)ACRYLIQUES DIFFERENTS, SON PROCEDE DE
PREPARATION ET ARTICLE LA COMPRENANT

5

[Domaine de l'invention]

[001] La présente invention concerne une composition comprenant deux polymères (méth)acryliques différents et un polymère à phases multiples.

10 [002] En particulier, la présente invention concerne une composition polymère comprenant deux polymères (méth)acryliques différents et un polymère à phases multiples. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une telle composition polymère.

15 [003] Plus particulièrement, la présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition à impact modifié comprenant deux polymères (méth)acryliques différents et un polymère à phases multiples.

20 **[Problème technique]**

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

[005] Ceci est habituellement réalisé par l'introduction dans la matrice de polymère de particules microscopiques d'élastomères qui peuvent absorber l'énergie d'un choc ou la dissiper. Une possibilité consiste à introduire les particules d'élastomères
35 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 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
5 de la taille des particules, en particulier de la partie élastomérique de la particule et de sa quantité. Il existe une taille moyenne optimale de particules pour obtenir la résistance aux chocs la plus élevée pour une quantité donnée de particules de modifiant choc ajoutées.

10 [007] Ces particules primaires de modifiant choc sont généralement ajoutées sous forme de particules de poudre au matériau polymère. Ces particules de poudre sont des particules primaires agglomérées de modifiant choc. Pendant
15 l'homogénéisation du matériau thermoplastique avec les particules de poudre, les particules primaires de modifiant choc 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 modifiant choc est dans la plage des nanomètres, la plage des
20 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, mais aussi des polymères thermodurcissables, il est très difficile
25 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 le matériau thermoplastique également appelé matrice.

[010] Cela est encore plus difficile si les polymères à phases
30 multiples doivent être distribués de manière homogène lorsqu'ils sont ajoutés en grande quantité. L'ajout de grandes quantités est également problématique lorsque le polymère à phases multiples est ajouté à une composition liquide comprenant un ou plusieurs monomères.

35

[011] Dans une composition liquide, les particules de modifiant choc peuvent gonfler, ce qui augmente leur volume effectif et

5 finalement, élève considérablement la viscosité de la composition liquide. Pour disposer d'une composition liquide suffisamment fluide pour permettre l'application, il est nécessaire de limiter la quantité de particules de modifiant choc présente dans la composition liquide, ce qui limite ou rend insuffisante la performance de résistance aux chocs.

[012] Le renforcement de la résistance aux chocs dans le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est généralement amélioré par l'introduction dans la résine acrylique d'un additif antichoc, 10 appelé additif cœur-écorce, lequel est fourni sous forme de particules sphériques multicouches. Ces particules sont préparées par une polymérisation par émulsion au cours d'un procédé à plusieurs phases et sont récupérées sous forme de poudre par atomisation. Elles se présentent généralement sous forme d'une 15 séquence de couches « dures » et « molles ». Il est donc possible de trouver des particules à deux couches (molle-dure) ou à trois couches (dure-molle-dure), voire plus. Dans le cas des feuilles acryliques moulées, obtenues par polymérisation du mélange de monomères dans un moule, l'additif antichoc est dispersé à 20 l'avance dans le mélange de monomères. Dans le cas de feuilles acryliques extrudées, l'additif antichoc est ajouté dans l'extrudeuse avec la résine acrylique. Dans les deux cas, il est nécessaire de disperser correctement l'additif antichoc dans la 25 résine acrylique afin de conserver un niveau inchangé et homogène de résistance aux chocs.

[013] L'objectif de la présente invention est d'obtenir une composition constituée d'un premier polymère (méth)acrylique, d'un 30 deuxième polymère (méth)acrylique et d'un polymère à phases multiples, avec une dispersion homogène du polymère à phases multiples afin d'obtenir une composition présentant un rapport suffisamment élevé de polymère à phases multiples pour assurer une bonne résistance aux chocs.

[014] Un objectif de la présente invention est également d'obtenir 35 une composition comprenant un premier polymère (méth)acrylique, un deuxième polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples, avec une dispersion homogène du polymère à phases

multiples, ladite composition pouvant être utilisée dans un procédé de fabrication d'article à résistance aux chocs améliorée.

[015] Un autre objectif de la présente invention est d'éviter ou de réduire significativement l'agglomération importante du polymère à phases multiples dans le(s) polymère(s) méthacrylique(s).

[016] Un objectif supplémentaire est l'obtention d'un procédé de préparation d'une composition comprenant un premier polymère (méth)acrylique, un deuxième polymère (méth)acrylique et un polymère à phases multiples, avec une dispersion homogène du polymère à phases multiples à un degré important dans le(s) polymère(s) méthacrylique(s).

[017] Un autre objectif visé est l'utilisation de la composition comprenant un monomère, un polymère (méth)acrylique pour la modification de choc des polymères et en particulier, des feuilles de polymère fabriquées par polymérisation moulée.

[Arrière-plan de l'invention] Technique antérieure

[018] Le document WO2012/130595 présente l'utilisation des moulages revêtus comprenant des polymères de polyméthacrylate de méthyle à résistance aux chocs modifiée et de masse moléculaire élevée en tant que vitres pour les voitures de passagers ou les véhicules utilitaires. Une composition du moulage est présentée, englobant 0,5 à 35 % de poids d'au moins une particule de cœur-écorce-écorce en tant que modifiant choc.

[019] Le document WO2012/085487 présente la composition acrylique réticulée transparente et résistante aux chocs composée d'une matrice friable dont la température de transition vitreuse est supérieure à 0 °C et de domaines élastomères d'une dimension caractéristique inférieure à 100 nm composée de séquences macromoléculaires de nature souple avec une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C, où les domaines élastomères sont intégrés à un copolymère séquencé fabriqué par PRC. Aucun polymère à phases multiples n'est utilisé dans cette composition.

35

[020] Aucun document de la technique antérieure ne décrit une telle composition polymère ou un procédé pour l'obtenir ou son utilisation.

5 **[Brève description de l'invention]**

[021] De manière surprenante, on a constaté qu'une composition polymère comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 - b) un polymère à phases multiples et
 - 10 c) un polymère (méth)acrylique (P2),
- caractérisée par le fait que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol, possède une meilleure dispersion du polymère à phases multiples qu'une composition qui ne contient pas le
- 15 polymère (méth)acrylique (P1), à la même quantité de poids de polymère à phases multiples.

[022] De manière surprenante, on a en outre constaté qu'une composition polymère comprenant

- 20 a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 - b) un polymère à phases multiples et
 - c) un polymère (méth)acrylique (P2),
- caractérisée par le fait que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100
- 25 000 g/mol, possède une meilleure dispersion du polymère à phases multiples qu'une composition qui ne contient pas le polymère (méth)acrylique (P1) et une bonne performance de résistance aux chocs.

30 [023] De manière surprenante, on a en outre constaté qu'une composition polymère comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 - b) un polymère à phases multiples et
 - c) un polymère (méth)acrylique (P2),
- 35 caractérisée par le fait que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100

000 g/mol, peut être utilisée pour fabriquer des articles à résistance aux chocs modifiée.

[024] De manière surprenante, on a également constaté qu'un procédé
5 de fabrication d'une composition polymère comprenant les étapes de
a) préparation d'une composition constituée d'un polymère
(méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en
masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à
phases multiples,

10 b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un
polymère (méth)acrylique (P2),
aboutit à une meilleure dispersion du polymère à phases multiples
dans la composition qu'une composition qui ne contient pas le
polymère (méth)acrylique (P1).

15

[025] De manière surprenante, on a également constaté qu'un procédé
de fabrication d'une composition polymère comprenant les étapes de
a) préparation d'une composition constituée d'un polymère
(méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en
20 masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à
phases multiples,

b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un
polymère (méth)acrylique (P2),
aboutit à une meilleure dispersion avec une grande quantité du
25 polymère à phases multiples dans la composition qu'une composition
qui ne contient pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[026] De manière surprenante, on a également constaté qu'un procédé
de fabrication d'une composition comprenant les étapes de
30 a) préparation d'une composition constituée d'un polymère
(méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en
masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à
phases multiples,

b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un
35 monomère (M1),
caractérisé par le fait que le polymère (méth)acrylique (P1)
possède une masse moléculaire moyenne en masse Mw inférieure à

100 000 g/mol, aboutit à une meilleure dispersion du polymère à phases multiples à un niveau plus élevé qu'une composition qui ne contient pas le polymère (méth)acrylique (P1), à la même quantité de poids de polymère à phases multiples.

5

[Description détaillée de l'invention]

[027] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition polymère comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- 10 b) un polymère à phases multiples et
- c) un polymère (méth)acrylique (P2),

caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol.

15

[028] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne une composition polymère comprenant

- a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- b) un polymère à phases multiples et
- 20 c) un polymère (méth)acrylique (P2),

caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol et que le polymère (méth)acrylique (P2) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w plus élevée que celle du

25 polymère (méth)acrylique (P1).

[029] Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition polymère comprenant les étapes de

- 30 a) préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse M_w est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,
- b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un
- 35 polymère (méth)acrylique (P2).

[030] Selon un quatrième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'une composition polymère comprenant les étapes de

- 5 a) préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse M_w est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,
- b) mélange de la composition obtenue à l'étape précédente avec un monomère (M1) choisi entre un monomère (méth)acrylique ou
10 un monomère vinylique ou un mélange des deux ;
- c) polymérisation du monomère (M1).

[031] Dans un cinquième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition polymère comprenant

- 15 a) un polymère (méth)acrylique (P1),
- b) un polymère à phases multiples et
- c) un polymère (méth)acrylique (P2) ;

caractérisée par le fait que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à
20 100 000 g/mol, pour fabriquer des articles polymère à résistance aux chocs modifiée.

[032] Le terme « poudre de polymère » tel qu'il est utilisé, désigne un polymère comprenant un grain de poudre dans la plage
25 d'au moins 1 micromètre (μm) obtenu par agglomération de polymère primaire comprenant des particules dans la plage nanométrique.

[033] 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
30 taille moyenne de particules en poids entre 20 nm et 800 nm.

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

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

[036] « 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 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.

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

10 [038] 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.

15 [039] Le terme « modifiant choc » 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 ou d'un polymère élastomérique.

20 [040] Le terme « élastomère » tel qu'il est utilisé, désigne l'état thermodynamique du polymère au-dessus de sa transition vitreuse.

[041] 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.

25

[042] **En ce qui concerne la composition polymère de l'invention,** elle comprend a) un polymère (méth)acrylique (P1) dont la masse moléculaire moyenne en masse M_w est inférieure à 100 000 g/mol, b) un polymère à phases multiples et c) un polymère (méth)acrylique (P2).

30

[043] La quantité relative en poids du polymère à phases multiples dans la composition se situe entre 1 % et 50 % de poids, de préférence entre 2 % et 35 % de poids, plus préférablement entre 5 % et 30 % de poids, idéalement entre 10 % et 30 % de poids.

35

[044] Le ratio de poids relatif du polymère (méth)acrylique (P1) dans la composition se situe entre 0,05 % et 36 % en poids et de préférence entre 0,1 % et 27 % en poids.

[045] Le ratio de poids des deux polymères, le polymère à phases multiples et le polymère (méth)acrylique (P1) réunis, dans la composition, représente entre 1,05 % et 50 % en poids, de
5 préférence entre 2,05 % et 40 % en poids. Dans un mode de réalisation, le polymère (méth)acrylique (P2) est celui dans lequel le polymère à phases multiples est dispersé.

[046] La composition peut aussi inclure d'autres composés, lesquels ne sont pas pris en compte dans le calcul des rapports de poids
10 entre les trois composés a), b) et c).

[047] **En ce qui concerne le polymère (méth)acrylique (P1)**, il a une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol, de préférence inférieure à 90 000 g/mol, plus préférablement
15 inférieure à 80 000 g/mol, encore plus préférablement inférieure à 70 000 g/mol, avantageusement inférieure à 60 000 g/mol, plus avantageusement inférieure à 50 000 g/mol et encore plus avantageusement inférieure à 40 000 g/mol.

[048] Le polymère (méth)acrylique (P1) a une masse moléculaire
20 moyenne en masse M_w supérieure à 2 000 g/mol, de préférence supérieure à 3 000 g/mol, plus préférablement supérieure à 4 000 g/mol, encore plus préférablement supérieure à 5 000 g/mol, avantageusement supérieure à 6 000 g/mol, plus avantageusement supérieure à 6 500 g/mol et encore plus avantageusement supérieure
25 à 7 000 g/mol et le plus avantageusement supérieure à 10 000 g/mol.

[049] La masse moléculaire moyenne en masse M_w du polymère (méth)acrylique (P1) est comprise entre 2 000 g/mol et 100 000 g/mol, de préférence entre 3000 g/mol et 90 000 g/mol et plus
30 préférablement entre 4 000 g/mol et 80 000 g/mol, avantageusement entre 5000 g/mol et 70 000 g/mol, plus avantageusement entre 6000 g/mol et 50 000 g et le plus avantageusement entre 10 000 g/mol et 40 000 g/mol.

[050] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) est un
35 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 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.

[051] De préférence, la température de transition vitreuse Tg du polymère (méth)acrylique (P1) est comprise entre 30 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (méth)acrylique (P1) se situe de préférence entre 40 °C et 150 °C, avantageusement entre 45 °C et 150 °C et idéalement entre 50 °C et 150 °C.

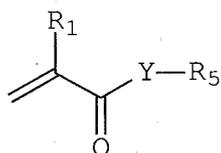
[052] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) n'est pas réticulé.

[053] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) n'est pas greffé sur tout autre polymère ou polymères.

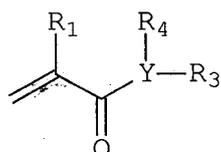
[054] Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend de 50 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle, de préférence de 80 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle, encore plus préférablement de 80 % en poids à 99,8 % en poids de méthacrylate 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.

[055] 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, 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.

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



(1)



(2)

5

[057] R₁ étant choisi dans l'une et l'autre des formules (1) et (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.

[058] De préférence, le monomère fonctionnel (1) ou (2) est choisi 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 méthacrylate comprenant un groupe phosphonate ou phosphate, alkyle 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/mol à 10 000 g/mol.

[059] **En ce qui concerne le polymère (méth)acrylique (P2)**, il est différent du polymère (méth)acrylique (P1). La différence se situe essentiellement dans la masse moléculaire moyenne en masse ou dans la composition du polymère, voire les deux. La composition signifie la composition monomère.

[060] Le polymère (méth)acrylique (P2) a une masse moléculaire moyenne en masse M_w supérieure à 50 000 g/mol, de préférence supérieure à 60 000 g/mol, plus préférablement supérieure à 70

000 g/mol, encore plus préféablement supérieure à 80 000 g/mol, avantageusement supérieure à 90 000 g/mol, plus avantageusement supérieure à 100 000 g/mol et encore plus avantageusement supérieure à 105 000 g/mol.

5 [061] La masse moléculaire moyenne en masse M_w du polymère (méth)acrylique (P1) est comprise entre 50 000 g/mol et 20 000 000 g/mol, de préférence entre 60 000 g/mol et 20 000 000 g/mol et plus préféablement entre 70 000 g/mol et 20 000 000 g/mol, avantageusement entre 80 000 g/mol et 15 000 000 g/mol, plus
10 avantageusement entre 90 000 g/mol et 15 000 000 g/mol, plus avantageusement encore entre 100 000 g/mol et 10 000 000 g/mol et le plus avantageusement entre 105 000 g/mol et 10 000 000 g/mol.

[062] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P2) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w supérieure à celle du
15 polymère (méth)acrylique (P1). Plus préféablement, la différence doit être d'au moins 10 000 g/mol, encore plus préféablement de 20 000 g/mol.

[063] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P2) est un copolymère comprenant des monomères (méth)acryliques. De
20 préférence, le polymère (méth)acrylique (P2) est un polymère (méth)acrylique. Encore plus préféablement, le polymère (méth)acrylique (P2) comprend au moins 50 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. De manière avantageusement préférée, le polymère (méth)acrylique (P2)
25 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.

[064] De préférence, la température de transition vitreuse T_g du polymère (méth)acrylique (P2) est comprise entre 60 °C et 150 °C.
30 La température de transition vitreuse du polymère (méth)acrylique (P1) se situe plus préféablement entre 40 °C et 150 °C, avantageusement entre 45 °C et 150 °C et plus avantageusement entre 50 °C et 150 °C.

[065] Le polymère (méth)acrylique (P2) peut aussi être réticulé.
35 Lorsque le polymère (méth)acrylique (P2) est réticulé, il est évident pour une personne de l'art que les limites susmentionnées

en termes d'intervalle de masse moléculaire moyenne en masse M_w ne s'appliquent pas.

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

[067] 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 phase forme le cœur, la deuxième ou toutes les phases suivantes forment les écorces respectives.

[068] **En ce qui concerne la particule polymère selon l'invention**, qui est la particule primaire, elle a une taille moyenne de particules en poids comprise entre 15 nm et
15 900 nm. De préférence, la taille moyenne de particules en poids du polymère est comprise entre 20 nm et 800 nm, plus préférentiellement entre 25 nm et 600 nm, encore plus préférentiellement entre 30 nm et 550 nm, encore plus préférentiellement entre 35 nm et 500 nm, avantageusement entre
20 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 polymère (méth)acrylique (P1) et le
25 polymère à phases multiples.

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

30 [070] **La particule de polymère 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
35 supérieure à 30 °C.

[071] 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 polymère ayant la structure à couches multiples.

[072] 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 polymère ayant la structure à couches multiples, avant que le polymère à phases multiples ne soit mis en contact avec le monomère (M1).

[073] De préférence, 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) 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).

[074] 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 polymère soit dans l'une des couches internes.

[075] 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 polymère 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 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, plus préférablement inférieure à $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, avantageusement inférieure à $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

[076] Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ est produit pendant la dernière phase du procédé à phases multiples formant la couche externe de la particule de polymère ayant la structure à couches multiples.

[077] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ est une couche intermédiaire de la particule de polymère ayant la structure à couches multiples, est produit au cours d'une phase après la phase de formation du polymère (A1) du procédé à phases multiples.

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

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

[080] 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.

[081] **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.

[082] Plus préférablement, le polymère (A1) comprend un comonomère ou des comonomères qui sont copolymérisables avec l'acrylate d'alkyle, pour autant que le polymère (A1) ait une température de transition vitreuse inférieure à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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

5 [084] Le comonomère (méth)acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Encore plus préféablement, le comonomère (méth)acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou des
10 monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

[085] Plus préféablement, 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-
15 butyle, 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.

[086] De préférence, le polymère (A1) est réticulé. Ceci
20 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.

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

25 [088] 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 moins de 5 % en poids de ce copolymère.

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

[090] **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 T_g du polymère (A1) du deuxième mode de réalisation est comprise entre $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, encore plus préférablement entre $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, avantageusement entre $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ et plus avantageusement entre $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

10 [091] **En ce qui concerne le polymère (A1)**, dans un troisième mode de réalisation, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère ayant la structure à couches multiples. En d'autres termes, la phase (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère.

[092] À titre d'exemple, le polymère (A1) du cœur du deuxième mode de réalisation, il peut être fait mention d'homopolymères d'isoprène ou d'homopolymères de butadiène, de copolymères 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 cœur est un homopolymère de butadiène.

[093] 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 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

35 [094] **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.

[095] 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 préférentiellement, 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.

[096] Le polymère (B1) peut être réticulé.

[097] 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 mélanges de ceux-ci, pour autant que le polymère (B1) ait une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C.

[098] 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 du méthacrylate de méthyle.

[099] De préférence, la température de transition vitreuse Tg du polymère (B1) est comprise entre 30 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (B1) est plus préférentiellement entre 50 °C et 150 °C, encore plus préférentiellement entre 70 °C et 150 °C, avantageusement entre 90 °C et 150 °C et plus avantageusement entre 90 °C et 130 °C.

[0100] 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 polymère 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 et 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.

[0101] De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) n'est greffé sur aucun des polymères (A1) ou (B1).

[0102] **En ce qui concerne le procédé pour** la 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.

[0103] 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 phases.

[0104] Avantagement, 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

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.

[0105] Les monomères respectifs ou les mélanges de monomères (A_m) et (B_m) pour former les couches (A) et (B) respectivement comprenant les polymères (A1) et (B1) respectivement et les caractéristiques des polymères respectifs (A1) et (B1) sont les mêmes que ceux définis auparavant.

[0106] **Le procédé pour** la fabrication du polymère à phases multiples peut comprendre des étapes supplémentaires pour des phases supplémentaires entre les étapes a) et b).

5 [0107] **Le procédé pour** la 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 en émulsion du monomère ou du mélange de monomères
10 (A_m) pour obtenir la couche (A) comprenant le polymère (A_1) 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.

[0108] Le polymère à phases multiples est obtenu sous forme d'une
15 dispersion aqueuse de particules de polymère. La teneur en solides de la dispersion est comprise entre 10 % en poids et 65 % en poids.

[0109] **En ce qui concerne le procédé pour la fabrication du**
20 **polymère (méth)acrylique (P1)** selon l'invention, il comprend l'étape de polymérisation des monomères (méth)acryliques respectifs (P_{1m}). Les monomères (méth)acryliques (P_{1m}) respectifs sont les mêmes que ceux définis auparavant pour le polymère (méth)acrylique (P1) et les deux modes réalisation préférés du
25 polymère (méth)acrylique (P1).

[0110] 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
30 système initiateur ou d'une partie de celui-ci

pour le procédé semi-continu, le mélange de monomères est 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
35 d'ajout qui pourrait être dans la plage de 30 à 500 minutes.

[0111] 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.

[0112] Dans un premier mode de réalisation préféré du procédé, le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé en présence du polymère à phases multiples. Le polymère (méth)acrylique (P1) est produit en tant que phase supplémentaire du polymère à phases multiples.

[0113] Dans un deuxième mode de réalisation préféré du procédé, le polymère (méth)acrylique (P1) est polymérisé à part et mélangé ou combiné avec le polymère à phases multiples.

[0114] **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

c) 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,

d) 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,

e) 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 (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol.

[0115] De préférence, l'étape a) est réalisée avant l'étape b).

[0116] Plus préférablement, l'étape b) est réalisée en présence du polymère (A1) obtenu à l'étape a).

[0117] 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 comprend les étapes consécutives de

5 f) 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,

10 g) 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,

15 h) 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 (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol.

20 [0118] Les monomères respectifs ou les mélanges de monomères (A_m), (B_m) et ($P1_m$) pour former les couches (A), (B) et la phase supplémentaire respectivement comprenant les polymères (A1), (B1) et (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.

25 [0119] De préférence, le procédé de fabrication de la composition de polymères comprenant le polymère (méth)acrylique (P1) et le polymère à phases multiples comprend l'étape supplémentaire d) de récupération de cette composition de polymères.

30 [0120] Par récupération, on entend une séparation partielle ou complète entre la phase aqueuse et la phase solide, cette dernière comprenant la composition de polymères.

[0121] Selon l'invention, la récupération de la composition de polymères est plus préférentiellement réalisée par coagulation ou par séchage par atomisation.

35 [0122] 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 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.

5 [0123] 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 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs
10 polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymères ayant la structure multicouche.

[0124] Le procédé de fabrication de la composition de polymères selon l'invention peut comprendre facultativement l'étape
15 supplémentaire e) de séchage de la composition de polymères.

[0125] De préférence, l'étape de séchage e) est réalisée si l'étape d) de récupération de la composition de polymères est réalisée par coagulation.

[0126] De préférence, après l'étape de séchage e), la composition
20 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.

[0127] L'humidité d'une composition de polymères peut être mesurée avec une thermobalance.

25 [0128] 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.

[0129] **En ce qui concerne le procédé selon le deuxième mode de**
30 **réalisation préféré pour** préparer 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
- 35 b) récupération du mélange obtenu de l'étape précédente 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.

[0130] 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.

[0131] 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.

[0132] 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.

[0133] 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 réalisée de préférence par coagulation ou par séchage par atomisation.

[0134] 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.

[0135] Sèche signifie que la composition de polymères selon la 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.

[0136] L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymères et mesure la perte de poids.

[0137] Le procédé de fabrication de la composition de polymères
5 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
polymères agglomérées produites par un procédé à phases multiples
10 et le polymère (méth)acrylique (P1).

[0138] **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, elle a une
15 taille moyenne de particules en volume D50 comprise entre 1 μm et
500 μm . De préférence, la taille moyenne de particules en volume
de la poudre polymère est comprise entre 10 μm et 400 μm , plus
préférentiellement entre 15 μm et 350 μm et avantageusement entre
20 μm et 300 μm .

20 [0139] Le D10 de la distribution de la taille de particules en
volume est d'au moins 7 μm et de préférence 10 μm .

[0140] Le D90 de la distribution de la taille de particules en
volume est d'au plus 950 μm et préférentiellement 500 μm , plus
préférentiellement d'au plus 400 μm .

25

[0141] Le rapport pondéral r du polymère (méth)acrylique (P1) par
rapport au polymère à phases multiples est d'au moins 5 % en
poids, plus préférentiellement d'au moins 7 % en poids et encore plus
préférentiellement d'au moins 10 % en poids.

30 [0142] 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.

[0143] De préférence, le rapport pondéral du polymère
(méth)acrylique (P1) par rapport au polymère à phases multiples
35 est compris entre 5 % en poids et 95 % en poids et de préférence
entre 10 % en poids et 90 % en poids.

[0144] **En ce qui concerne le procédé de fabrication** de la composition polymère de l'invention, il existe deux procédés préférés.

5 [0145] Le premier procédé préféré de fabrication de la composition polymère de l'invention comprend les étapes suivantes de

c) préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,

d) mélange de la composition de l'étape précédente avec un polymère (méth)acrylique (P2).

[0146] La préparation de la composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples, a été décrite précédemment.

[0147] Le mélange est effectué de préférence par homogénéisation. L'homogénéisation peut être effectuée par exemple, dans une extrudeuse.

20 [0148] La composition obtenue par le premier procédé préféré de fabrication de la composition polymère peut se présenter sous forme de poudre ou de perles ou de granules, lesquelles peuvent être encore transformées, par exemple en articles.

25 [0149] Le deuxième procédé préféré de fabrication de la composition polymère de l'invention comprend les étapes de

e) préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,

f) mélange de la composition obtenue à l'étape précédente avec un monomère (M1) choisi entre un monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylique ou un mélange des deux ;

g) polymérisation du monomère (M1).

35 [0150] La polymérisation du monomère (M1) produit le polymère (méth)acrylique (P2).

[0151] Avant la polymérisation de l'étape c), un initiateur peut être ajouté à la composition de l'étape b). Dans un mode de réalisation, un initiateur doit être ajouté à la composition.

[0152] La préparation de la composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse M_w est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples, a été décrite précédemment.

[0153] Avant la polymérisation, une composition liquide est obtenue à l'étape b).

10 [0154] **En ce qui concerne le monomère (M1)**, il s'agit d'un monomère liquide au moins dans la plage de températures entre 0 °C et 60 °C. Le monomère (méth)acrylique (M1) comprend une double liaison carbone C=C.

[0155] De préférence, le monomère (M1) est choisi entre un monomère (méth)acrylique ou un monomère vinylique ou un mélange des deux.

[0156] 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).

20 [0157] 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.

[0158] 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 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 VII/714.

35 [0159] Le monomère (M1) est de préférence choisi parmi des monomères (méth)acryliques et des mélanges de ces derniers ou avec ces derniers, comprenant dans le dernier cas au moins 50 % en

poids de monomères (méth)acryliques dans le mélange. Si le monomère (méth)acrylique (M1) est un mélange de plusieurs monomères, le polymère (méth)acrylique (P1) est soluble dans le mélange comprenant le(s) monomère(s) (méth)acrylique(s) (M1)

5 [0160] Le monomère (méth)acrylique (M1) est plus préférablement choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères alkyl acryliques, des monomères alkyl méthacryliques et des mélanges de ceux-ci.

[0161] Encore plus préférablement, le monomère (méth)acrylique (M1)
10 est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères alkyle acryliques, des monomères alkyle méthacryliques et des mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle ayant de 1 à 22 carbones, étant soit linéaire, soit ramifié, soit cyclique ; de préférence, le groupe alkyle a 1 à 12 carbones, étant soit
15 linéaire, soit ramifié, soit cyclique.

[0162] Avantagement, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi dans le groupe constitué par : méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, acide méthacrylique, acide acrylique, acrylate de n-butyle,
20 acrylate d'iso-butyle, méthacrylate de n-butyle, méthacrylate d'iso-butyle, acrylate de cyclohexyle, méthacrylate de cyclohexyle, acrylate d'isobornyle, méthacrylate d'isobornyle et des mélanges de ceux-ci.

[0163] Dans un premier mode de réalisation le plus avantageux, au
25 moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids du monomère (méth)acrylique (M1) est le méthacrylate de méthyle.

[0164] Dans un deuxième mode de réalisation le plus avantageux, au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, plus préférablement au moins 70 % en poids et avantagement au moins
30 80 % en poids et même plus avantagement 90 % en poids du monomère (méth)acrylique (M1) est un mélange de méthacrylate de méthyle avec de l'acrylate d'alkyle contenant un groupe alkyle C1 à C4.

[0165] La composition liquide obtenue à l'étape b) du deuxième
35 procédé préféré de fabrication de la composition polymère de l'invention est moins visqueuse qu'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[0166] La composition liquide de l'étape b) de la fabrication de la composition polymère de l'invention peut être utilisée pour préparer une grande quantité de polymère à phases multiples mieux dispersé au lieu d'une composition ne comprenant pas le polymère (méth)acrylique (P1).

[0167] La composition liquide possède une viscosité dynamique à 20 °C située entre 10 mPa.s et 200 000 mPa.s à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹.

10

[0168] Le deuxième procédé préféré de fabrication de la composition polymère de l'invention inclut un procédé de préparation de feuilles moulées faites de polymère (méth)acrylique (P2) qui sont renforcées contre les chocs à l'aide d'un polymère à phases multiples et qui comprennent également le polymère (méth)acrylique (P1).

15

[0169] Le procédé comprend les phases suivantes :

1. Préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1) dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,

20

2. Composition comprenant un polymère (méth)acrylique (P1) dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et un polymère à phases multiples 1 avec le monomère (M1), par exemple du méthacrylate de méthyle et éventuellement un agent de réticulation, facultativement au moins un comonomère M et au moins un initiateur radical ;

25

3. Moulage du mélange obtenu pendant la phase 2 dans un moule, puis chauffage selon un cycle de température afin d'obtenir une feuille moulée.

30

[0170] **En ce qui concerne l'initiateur radical**, il peut être choisi parmi les peroxydes dialcyles, les peroxyesters, les peroxydes de dialcyle, les peroxyacétals ou les composés azo. Les initiateurs radicaux acceptables sont, par exemple, le carbonate d'isopropyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de caproyle, le peroxyde de dicumyle, le perbenzoate de tert-butyle,

35

le per-2-éthylhexanoate de tert-butyle, l'hydropéroxyde de cumyle, le 1,1-di(tert-butylpéroxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le peroxyisobutyrate de tert-butyle, le peracétate de tert-butyle, le perpivalate de tert-butyle, le perpivalate d'amyle, le 1,1-di-
5 (t-amylpéroxy)cyclohexane, le péroctoate de tert-butyle, l'azodiisobutyronitrile (AIBN), l'azodiisobutyramide, le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), le 4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque) ou le 1,1'-azobis(cyanocyclohexane).
L'utilisation d'un mélange d'initiateurs radical choisis dans la
10 liste ci-dessus ne s'écarterait pas de la portée de l'invention. L'initiateur radical préféré est le 1,1-di(t-amylperoxy)cyclohexane.

[0171] Le contenu de l'initiateur radical en ce qui concerne les monomères du mélange moulé varie de 100 à 2000 ppm en poids et se
15 situe de préférence entre 200 et 1000 ppm en poids. Ce contenu peut varier en fonction de l'application et de l'épaisseur ciblée.

[0172] La feuille présente une épaisseur située entre 0,5 mm et 300 mm, de préférence entre 1 mm et 200 mm.

[0173] Les feuilles fabriquées conformément à la présente invention
20 peuvent être utilisées comme fenêtres, murs antibruit, écrans plats et autres objets de ce type ou peuvent être transformées en différents articles par thermoformage, découpe, polissage, liaison adhésive ou pliage. Ces feuilles peuvent être utilisées en particulier pour fabriquer des équipements sanitaires (baignoires,
25 évier, bacs de douche et analogues). Dans ce cas, les feuilles sont thermoformées d'une manière connue d'une personne spécialiste de l'art.

[0174] Un autre aspect encore de la présente invention concerne la
30 fabrication d'articles polymères à résistance aux chocs améliorée.

[Procédés d'évaluation]

[0175] Mesures de viscosité

La viscosité est mesurée avec un rhéomètre MCR 301 d'Anton Paar.
35 La géométrie Couette est utilisée. La température est de 20 °C et avec un taux de cisaillement de 0,1 s⁻¹ à 100 s⁻¹.

[0176] Température de transition vitreuse

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
5 Rheometrics Company a été utilisé. L'analyse thermomécanique mesure avec précision les modifications viscoélastiques d'un 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,
10 pendant un programme contrôlé de variation de la température.

Les résultats sont obtenus en traçant, en fonction de la 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
15 égale à zéro.

[0177] Masse moléculaire

La masse moléculaire moyenne en masse (Mw) des polymères est mesurée par chromatographie par exclusion de taille (SEC).

[0178] Analyse de la taille de particules

20 La taille de particules des particules primaires après la polymérisation en phases 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.

25 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 880 µm est utilisé.

30

[Exemples]

[0179] La synthèse du polymère à phases multiples (particules cœur-écorce) est réalisée selon l'exemple de l'échantillon 1 de WO2012/038441 pour obtenir un polymère à phases multiples. Le
35 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) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C (constitué essentiellement de méthacrylate de méthyle). Le polymère à phases multiples (CS1) ainsi obtenu est conservé en tant que dispersion aqueuse pour une utilisation ultérieure.

[0180] La synthèse d'un type de polymère (méth)acrylique (P1) 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 phase additionnelle du polymère à phases multiples CS. Et dans un deuxième mode de réalisation, le polymère (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).

[0181] Exemple comparatif 1 : Le polymère à phases multiples CS1 est séché et mélangé avec le méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C sous agitation de manière à ce que 20 % en poids de CS1 par rapport au MMA soient présents dans la composition liquide.

[0182] Exemple 1 : Le polymère (méth)acrylique (P1) est fabriqué en tant que troisième phase supplémentaire du polymère à phases multiples CS1. La masse moléculaire moyenne en masse du polymère (méth)acrylique P1 est $M_w = 28\ 000$ g/mol. La composition de polymère séchée comprenant les trois phases est mélangée avec le méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C sous agitation de manière à ce que 20 % en poids de CS1+P1 par rapport au MMA soient présents dans la composition liquide.

[0183] Exemple 2 : La composition de polymère séchée comprenant les trois phases comme dans l'exemple 1 est mélangée avec le méthacrylate de méthyle (MMA) à 20 °C sous agitation de manière à ce que 25 % en poids de CS1+P1 par rapport au MMA soient présents dans la composition liquide.

[0184] La viscosité des compositions liquides respectives est mesurée.

[0185] Tableau 1 - résultats de viscosité

Exemple	Échantillon	Viscosité dynamique à 20 °C [Pa*s] à 1 s ⁻¹	Teneur en solide des polymères (CS1+P1) dans la composition [% en poids]
Exemple comparatif 1	Avec polymère à phases multiples	5,3	20
Exemple 1	Avec polymère à phases multiples et P1	1,4	20
Exemple 2	Avec polymère à phases multiples et P1	12,4	25

5 [0186] Comme illustré dans le tableau 1, une quantité relativement élevée de polymère à phases multiples sous forme de particules cœur-écorce peut être introduite dans la composition liquide, contenant en même temps le polymère (méth)acrylique (P1), tandis que la viscosité.

10 [0187] Les particules cœur-écorce peuvent être introduites à 20 % en poids et plus.

[0188] Les compositions liquides des exemples 1 et 2 peuvent être utilisées dans un procédé de feuilles moulées permettant de fabriquer des feuilles moulées à résistance aux chocs modifiée.

REVENDEICATIONS

1. Composition polymère comprenant
 - a) un polymère (méth)acrylique (P1),
 - 5 b) un polymère à phases multiples et
 - c) un polymère (méth)acrylique (P2),

caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w inférieure à 100 000 g/mol.

10
2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** le polymère (méth)acrylique (P1) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w située entre 5000 g/mol et 70 000 g/mol.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le polymère (méth)acrylique (P2) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w supérieure à 50 000 g/mol, de préférence supérieure à 60 000 g/mol, plus préférablement supérieure à 70 000 g/mol, encore plus préférablement supérieure à 80 000 g/mol, avantageusement supérieure à 90 000 g/mol, plus avantageusement supérieure à 100 000 g/mol et encore plus avantageusement supérieure à 105 000 g/mol.
- 20 4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le polymère (méth)acrylique (P2) possède une masse moléculaire moyenne en masse M_w supérieure à celle du polymère (méth)acrylique (P1) et plus préférablement, la différence est d'au moins 10 000 g/mol.
- 25 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** la température de transition vitreuse T_g du polymère (méth)acrylique (P2) se situe entre 60 °C et 150 °C.
- 30 6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le polymère à phases multiples comprend
- 35

- a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 0 °C
- b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C.

5

7. Composition selon la revendication 6, **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).

10

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

15

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 7, **caractérisée en ce que** le polymère (A1) comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène.

20

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **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.

25

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** 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 préférablement de 80 % en poids à 99,8 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,2 % en poids à 20 % en poids de monomère d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 0 % en poids et 50 % en poids d'un monomère fonctionnel.

35

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisée en ce que** le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 1 % en poids et 30 % en poids d'un monomère fonctionnel.

5

14. Composition selon la revendication 12 ou 13, **caractérisée en ce que** le comonomère fonctionnel est choisi dans le groupe constitué de : (méth)acrylate de glycidyle, acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par exemple, diméthylacrylamide, 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 un groupe phosphonate ou phosphate, (méth)acrylates d'alkyl imidazolidinone, (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/mol à 10 000 g/mol.

15. Procédé de fabrication d'une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant les étapes de

- 25
- a) préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse M_w est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,
 - b) mélange de la composition de l'étape précédente avec un polymère (méth)acrylique (P2).

16. Procédé de fabrication d'une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant les étapes de

- 35
- a) préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1), dont la masse moléculaire moyenne en masse M_w est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples,
 - b) mélange de la composition obtenue à l'étape précédente avec un monomère (M1) choisi entre un monomère

(méth)acrylique ou un monomère vinylique ou un mélange des deux ;

c) polymérisation du monomère (M1).

5 17. Procédé selon la revendication 16, **caractérisé en ce que** le liquide mélangé possède une viscosité dynamique à 20 °C située entre 10 mPa.s et 200 000 mPa.s à un taux de cisaillement de 1 s⁻¹.

18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, **caractérisé en ce**
10 **que** l'initiateur est également ajouté à la composition de l'étape b).

19. Procédé de fabrication d'une composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, comprenant les phases
15 suivantes :

1.préparation d'une composition constituée d'un polymère (méth)acrylique (P1) dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et d'un polymère à phases multiples ;

20 2.composition comprenant un polymère (méth)acrylique (P1) dont la masse moléculaire moyenne en masse Mw est inférieure à 100 000 g/mol et un polymère à phases multiples 1 avec le monomère (M1), par exemple du polyméthacrylate de méthyle et éventuellement un agent de
25 réticulation, facultativement au moins un comonomère M et au moins un initiateur radical ;

3.moulage du mélange obtenu pendant la phase 2 dans un moule, puis chauffage selon un cycle de température afin d'obtenir une feuille moulée.

30

20. Utilisation de la composition polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, pour la fabrication d'articles polymères à résistance aux chocs modifiée.

35



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

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

FA 831638
FR 1656097

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		
X	WO 2004/037921 A1 (ATOFINA [FR]; HIDALGO MANUEL [FR]; ABELE SILVIJA [LV]; COURT FRANCOIS) 6 mai 2004 (2004-05-06)	1-10, 12-15,20	C08L33/06 C08L33/08 C08L33/12
Y	* page 2, ligne 26 - page 5, ligne 22; revendications 1-14 * * page 8, ligne 14 - page 15, ligne 10 * -----	16-19	C08L7/00 C08L9/00 B29C41/00
X	WO 2014/135815 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 12 septembre 2014 (2014-09-12)	1-6,8, 10-12, 15-19	
Y	* alinéa [0039] - alinéa [0068]; revendications 1-33; exemple 1 * -----	16-19	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08L C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 mars 2017		Giani, Elena	
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	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1656097 FA 831638**

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 **29-03-2017**

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
WO 2004037921 A1	06-05-2004	AU 2003285399 A1	13-05-2004
		CA 2503222 A1	06-05-2004
		CN 1729250 A	01-02-2006
		EP 1565528 A1	24-08-2005
		JP 2006503950 A	02-02-2006
		KR 20050057666 A	16-06-2005
		US 2006128892 A1	15-06-2006
		WO 2004037921 A1	06-05-2004

WO 2014135815 A1	12-09-2014	EP 2964692 A1	13-01-2016
		FR 3002940 A1	12-09-2014
		JP 2016512269 A	25-04-2016
		US 2016017138 A1	21-01-2016
		WO 2014135815 A1	12-09-2014
