

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

①① N° de publication : **3 103 817**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **19 13528**
⑤① Int Cl⁸ : **C 08 L 33/06 (2019.12), C 08 J 3/11, C 08 L 33/10**

①②

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ Composition comprenant un polymère à étapes multiples et un polymère (méth)acrylique, son procédé de préparation et son utilisation.

②② Date de dépôt : 29.11.19.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 04.06.21 Bulletin 21/22.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 17.12.21 Bulletin 21/50.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : *COUFFIN Aline, HAJJI Philippe,
VERMOGEN Alexandre, BAY Elisabeth, SAINT-
MARTIN Jean-Claude et CHARTOIS Vinciane.*

⑦③ Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE SA.*

⑦④ Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 103 817 - B1



Description

Titre de l'invention : Composition comprenant un polymère à étapes multiples et un polymère (méth)acrylique, son procédé de préparation et son utilisation

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne une composition comprenant un polymère à étapes multiples et un polymère (méth)acrylique sous forme d'une poudre de polymère poreuse, son procédé de préparation, et son utilisation.
- [0002] En particulier, la présente invention concerne une composition sous forme d'une poudre de polymère poreuse comprenant un polymère à étapes multiples sous forme de particules polymériques préparé par un procédé à étapes multiples et un polymère (méth)acrylique, tandis que le polymère (méth)acrylique possède un poids moléculaire moyen.
- [0003] Plus particulièrement la présente invention concerne une composition de polymère sous forme d'une poudre de polymère poreuse comprenant des particules polymériques préparé par un procédé à étapes multiples comprenant au moins deux étapes et un polymère (méth)acrylique, son procédé de préparation, son utilisation et des compositions et des articles la comprenant.

[Problème technique]

- [0004] Les polymères sont largement utilisés également en tant qu'additifs dans des compositions de polymère. Ces dénommés additifs de polymère sont habituellement ajoutés comme granulé ou également comme poudre, soit à des polymères solides, soit à des polymères fondus, soit à des résines liquides, soit à des compositions liquides.
- [0005] Une classe d'additifs polymériques sont les auxiliaires de traitement, une autre sont les modificateurs de résistance aux chocs polymériques.
- [0006] Les modificateurs de résistance aux chocs polymériques peuvent se trouver sous forme de particules polymériques. Habituellement, ces modificateurs de résistance aux chocs polymériques se trouvent sous la forme de particules cœur-écorce qui sont préparées par un procédé à étapes multiples, au moins une étape comprenant un polymère de type caoutchouc. Après, ces particules sont incorporées dans les polymères ou dans les compositions de polymère, afin d'augmenter leur résistance aux chocs. Les polymères ou les compositions de polymère peuvent être thermodurcissables ou thermoplastiques.
- [0007] Les polymères thermodurcissables sont constitués de structures tridimensionnelles réticulées. La réticulation est obtenue par durcissement de groupes réactifs dans le dénommé prépolymère. Un durcissement, par exemple, peut être obtenu par chauffage

des chaînes de polymère ou du prépolymère afin de réticuler et faire durcir le matériau de manière permanente.

- [0008] Les polymères thermoplastiques sont constitués de polymères linéaires ou ramifiés, qui ne sont habituellement pas réticulés. Ils peuvent être légèrement réticulés tant qu'ils peuvent être déformés par la chaleur. Cependant, ces particules cœur-écorce mentionnées précédemment ne sont pas faciles à disperser ou rapides à disperser dans toutes sortes de résines ou de polymères ou de précurseurs de polymères, notamment par exemple dans des résines époxy liquides ou dans des monomères liquides ou dans d'autres précurseurs polymériques liquides.
- [0009] Une dispersion bien homogène et rapide est nécessaire pour avoir une performance de résistance aux chocs satisfaisante dans la composition polymérique finale. Une dispersion aisée et un temps de dispersion rapide sont aussi requis pour réduire le temps de procédé et obtenir un procédé plus aisé et plus simple.
- [0010] Un objectif de la présente invention est de proposer une composition polymérique sous forme d'une poudre de polymère qui est dispersable rapidement et aisément, notamment dans des résines liquides comme par exemple des précurseurs pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques comme respectivement par exemple dans des résines époxy ou dans des monomères (méth)acryliques, mais aussi des masses fondues de polymère.
- [0011] Un objectif supplémentaire de la présente invention est de proposer une composition polymérique sous forme d'une poudre de polymère sèche qui est aisément dispersable, notamment dans des résines liquides comme par exemple des résines époxy ou des monomères (méth)acryliques, mais aussi dans des masses fondues de polymère.
- [0012] Un objectif de la présente invention est aussi de proposer une composition de polymère à étapes multiples sous forme d'une poudre de polymère qui est aisément dispersable dans des résines époxy réactives, des résines polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères liquides ou des résines.
- [0013] Un objectif supplémentaire de la présente invention est de proposer une composition de polymère à étapes multiples sous forme d'une poudre de polymère sèche qui est aisément dispersable dans des résines époxy réactives, des résines polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères liquides ou des résines, mais aussi dans des masses fondues de polymère.
- [0014] Un objectif supplémentaire de la présente invention est de proposer un procédé pour la fabrication d'une composition de polymère à étapes multiples sous forme d'une poudre de polymère qui est aisément dispersable dans des résines époxy réactives, des résines polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères liquides ou des résines, mais aussi dans des masses fondues de polymère.
- [0015] Encore un autre objectif de la présente invention est un procédé pour la fabrication

d'une composition de polymère à étapes multiples sèche sous forme d'une poudre de polymère qui est aisément dispersable dans des résines époxy réactives, des résines polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères liquides ou des résines mais aussi dans des masses fondues de polymère.

- [0016] Encore un objectif supplémentaire est de proposer une composition durcie de résine ou d'adhésif à résistance aux chocs modifiée, comportant des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.
- [0017] Encore un autre objectif de la présente invention est l'utilisation d'une composition polymérique sous forme d'une poudre de polymère pour la préparation d'une composition liquide comprenant des précurseurs pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques, comme par exemple des résines époxy réactives liquides ou des monomères (méth)acryliques dans lequel(le)s la composition polymérique est dispersée.
- [0018] Encore un autre objectif est de réduire le temps de dispersion d'une poudre de polymère dans une telle composition liquide.
- [0019] Encore un objectif supplémentaire est de proposer un modificateur de résistance aux chocs sous forme d'une poudre de polymère qui est rapidement et aisément dispersable, notamment dans des résines liquides comme par exemple des précurseurs pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques comme respectivement par exemple des résines époxy ou des monomères (méth)acryliques.

[CONTEXTE DE L'INVENTION] Art antérieur

- [0020] Le document WO2016/102666 divulgue une composition comprenant un polymère à étapes multiples et son procédé de préparation. La composition comprend en outre un polymère (méth)acrylique qui possède un poids moléculaire moyen en masse inférieur à 100 000 g/mole.
- [0021] Le document WO2016/102682 divulgue une composition de polymère à étapes multiples et son procédé de préparation. Le polymère à étapes multiples comprend une dernière étape qui comprend un polymère (méth)acrylique qui possède un poids moléculaire moyen en masse inférieur à 100 000 g/mole.
- [0022] Le document FR 2934866 divulgue une préparation de polymère de polymères cœur-écorce spécifiques comportant une écorce fonctionnelle comprenant des monomères hydrophiles. Les polymères cœur-écorce sont utilisés en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des polymères thermodurcis.
- [0023] Le document EP 1 632 533 décrit un procédé pour la production d'une résine époxy modifiée. La composition de résine époxy possède des particules de polymère de type caoutchouc dispersées dans celle-ci, par un procédé qui met les particules en contact avec un milieu organique qui disperse les particules de caoutchouc.
- [0024] Le document EP 1 666 519 divulgue un procédé pour la production d'une particule

de polymère caoutchouteux et un procédé pour une composition de résine contenant celle-ci.

- [0025] Le document EP 2 123 711 divulgue une composition de résine thermodurcissable comportant des particules de polymère caoutchouteux dispersées dans celle-ci et un procédé pour la production de celle-ci.
- [0026] Le document EP 0066382A1 divulgue des particules de modificateur de résistance aux chocs fluides en vrac. Les particules de modificateur de résistance aux chocs coagulées sont revêtues ou agglomérées avec un polymère dur non élastomère à poids moléculaire élevé. Le polymère dur non élastomère à poids moléculaire élevé possède un poids moléculaire moyen en viscosité préférablement supérieur à 800 000 et son rapport pondéral est compris entre 0,1 et 10 % en poids.
- [0027] Le document WO2019/012052 divulgue une composition comprenant un polymère à étapes multiples et son procédé de préparation. La composition comprend en outre un polymère (méth)acrylique qui possède un poids moléculaire moyen en masse compris entre 100 000 g/mole et 1 000 000 g/mole.
- [0028] Aucun des documents de l'art antérieur ne divulgue une composition en poudre comprenant un polymère à étapes multiples combiné à un polymère (méth)acrylique sous forme d'une poudre possédant une porosité exprimée en volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g telle que mesurée par intrusion de mercure ou un procédé pour sa préparation.

[Brève description de l'invention]

- [0029] De manière surprenante, il a été découvert qu'une composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère comprenant
- [0030] a) une étape (A) comprenant un polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0031] b) une étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C, et
- [0032] c) et un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, ledit polymère (C1) représentant au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement ;
- [0033] caractérisée en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1), et caractérisée en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole et en ce que la poudre de polymère possède un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure ; peut être aisément et rapidement dispersée dans un matériau de matrice polymérique pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou leurs précurseurs respectifs comme des résines et/ou des monomères liquides.

- [0034] De manière surprenante, il a aussi été découvert qu'un procédé pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère comprenant les étapes de
- [0035] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C ;
- [0036] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C ;
- [0037] c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans une étape (C) comprenant un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, de sorte que ledit polymère (C1) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement ;
- [0038] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c) ;
- [0039] caractérisé en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole ; produit une composition de polymère sous forme de poudre de polymère possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure et qui peut être aisément dispersée dans un matériau de matrice polymérique pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou leurs précurseurs respectifs comme des résines et/ou des monomères liquides.
- [0040] De manière surprenante, il a aussi été découvert qu'un procédé pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère comprenant les étapes de
- [0041] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C ;
- [0042] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C ;
- [0043] conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à étapes multiples (MP1) et l'étape
- [0044] c) de mélangeage du polymère à étapes multiples (MP1) avec un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, ledit polymère (C1) représentant au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement ;
- [0045] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c) ;

- [0046] caractérisé en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole ; produit une composition de polymère sous forme d'une poudre de polymère possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure, qui peut être aisément dispersée dans un matériau de matrice polymérique pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou leurs précurseurs respectifs comme des résines et/ou des monomères liquides.
- [0047] De manière surprenante, il a aussi été découvert qu'un procédé pour la fabrication d'une composition liquide LPC1 de polymère comprenant les étapes de
- [0048] a) mise à disposition d'une composition polymérique (PC1) sous forme d'une poudre de polymère poreuse possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure,
- [0049] b) mise en contact de la composition polymérique avec une composition liquide LC1,
- [0050] produit une composition liquide de polymère où la composition polymérique POW1 est dispersés de manière homogène et rapide dans la composition liquide LC1.
- [0051] De manière surprenante il a aussi été découvert qu'une composition polymérique (PC1) sous forme d'une poudre de polymère poreuse POW1 possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure peut être utilisée pour préparer des compositions liquides polymériques ou prépolymériques.
- [0052] De manière surprenante il a été aussi découvert qu'une composition polymérique (PC1) sous forme d'une poudre de polymère poreuse POW1 possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure peut être utilisée pour réduire le temps de dispersion d'une poudre de polymère poreuse POW1 pour l'obtention de compositions liquides polymériques ou prépolymériques.
- [0053] De manière surprenante il a été de plus découvert un procédé pour réduire le temps de dispersion d'une composition polymérique (PC1) dans une composition liquide comprenant les étapes de:
- [0054] a) mise à disposition d'une composition polymérique (PC1) sous forme d'une poudre de polymère poreuse POW1 possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure,
- [0055] b) mise en contact de la composition polymérique avec une composition liquide LC1,
- [0056] qui est plus rapide que le même procédé utilisant une composition polymérique sous forme d'une poudre de polymère possédant un volume intrus total plus faible tel que mesuré par porosimétrie à mercure.

Description des modes de réalisation

- [0057] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère comprenant

- [0058] a) une étape (A) comprenant un polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0059] b) une étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C, et
- [0060] c) et un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, ledit polymère (C1) représentant au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement ;
- [0061] caractérisée en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1), caractérisée en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole et en ce que la poudre de polymère possède un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure.
- [0062] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'une composition de polymère (PC1) comprenant les étapes de
- [0063] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0064] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,
- [0065] c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans l'étape (C) comprenant un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, ledit polymère (C1) représentant au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement ;
- [0066] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c) ;
- [0067] caractérisé en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole et en ce que la poudre de polymère possède un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure.
- [0068] Dans un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant les étapes de
- [0069] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0070] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,

- [0071] conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à étapes multiples (MP1) et l'étape
- [0072] c) de mélangeage du polymère à étapes multiples (MP1) avec un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, ledit polymère (C1) représentant au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement ;
- [0073] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c) ;
- [0074] caractérisé en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole et en ce que la poudre de polymère possède un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure.
- [0075] Dans un quatrième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de polymère (PC1) en tant que modificateur de résistance aux chocs.
- [0076] Dans un cinquième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de polymère (PC1) en tant que composition pour un temps de dispersion réduit.
- [0077] Dans un sixième aspect, la présente invention concerne un procédé pour réduire le temps de dispersion d'une poudre de polymère dans une composition liquide à l'aide de la composition polymérique (PC1) sous forme d'une poudre de polymère.
- [0078] Dans un septième aspect, la présente invention concerne une composition de polymère PC2 comprenant la composition de polymère (PC1) en tant que modificateur de résistance aux chocs.
- [0079] Dans un huitième aspect, la présente invention concerne un procédé pour réduire le temps de dispersion d'une composition polymérique (PC1) dans une composition liquide comprenant les étapes de :
- [0080] a) mise à disposition d'une composition polymérique (PC1) sous forme d'une poudre de polymère poreuse POW1 possédant un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure,
- [0081] b) mise en contact de la composition polymérique avec une composition liquide LC1.
- [0082] Le terme « poudre de polymère », dans le présent contexte, désigne un polymère sous forme d'une poudre comprenant des grains de poudre de l'ordre d'au moins 1 μm , lesdits grains de poudre étant obtenus par agglomération de particules de polymère primaires comprenant un polymère ou des polymères, lesdites particules de polymère primaires étant de l'ordre du nanomètre.
- [0083] Le terme « particule primaire », dans le présent contexte, désigne une particule de polymère sphérique comprenant une particule de l'ordre du nanomètre. Préférentiellement, la particule primaire possède une taille de particule moyenne en poids comprise entre 20 nm et 800 nm.

- [0084] Le terme « taille de particule », dans le présent contexte, désigne le diamètre moyen en volume d'une particule considérée comme étant sphérique.
- [0085] Le terme « polymère thermoplastique », dans le présent contexte, désigne un polymère qui devient liquide ou devient plus liquide ou moins visqueux lorsqu'il est chauffé et qui peut prendre de nouvelles formes par l'application de chaleur et de pression.
- [0086] Le terme « polymère thermodurcissable », dans le présent contexte, désigne un pré-polymère dans un état souple, solide ou visqueux qui se transforme irréversiblement en un réseau polymère infusible, insoluble par durcissement.
- [0087] Le terme « composite de polymère », dans le présent contexte, désigne un matériau multicomposant comprenant plusieurs domaines de phase différents dans lequel au moins un type de domaine de phase est une phase continue et dans lequel au moins un composant est un polymère.
- [0088] Le terme « copolymère », dans le présent contexte, signifie que le polymère est constitué d'au moins deux monomères différents.
- [0089] Un « polymère à étapes multiples », dans le présent contexte, désigne un polymère formé de façon séquentielle par un procédé de polymérisation à étapes multiples. Il est préféré un procédé de polymérisation en émulsion à étapes multiples dans lequel le premier polymère est un polymère de première étape et le deuxième polymère est un polymère de deuxième étape, c'est-à-dire que le deuxième polymère est formé par polymérisation en émulsion en présence du premier polymère en émulsion, au moins deux étapes étant différentes en ce qui concerne la composition.
- [0090] Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne toutes sortes de monomères acryliques et méthacryliques.
- [0091] Le terme « polymère (méth)acrylique », dans le présent contexte, signifie que le polymère (méth)acrylique comprend essentiellement des polymères comprenant des monomères (méth)acryliques qui constituent 50 % en poids ou plus du polymère (méth)acrylique.
- [0092] Le terme « sec », dans le présent contexte, signifie que la proportion d'eau résiduelle est inférieure à 1,5 % en poids et préférablement inférieure à 1,2 % en poids.
- [0093] En spécifiant qu'une plage va de x à y dans la présente invention, cela signifie que la limite supérieure et la limite inférieure de cette plage sont comprises, ce qui est équivalent à au moins x et jusqu'à y.
- [0094] En spécifiant qu'une plage est comprise entre x et y dans la présente invention, cela signifie que la limite supérieure et la limite inférieure de cette plage sont exclues, ce qui est équivalent à plus que x et moins que y.
- [0095] Le terme « volume intrus total », dans le présent contexte, désigne le volume total intrus par du mercure liquide selon la norme ISO 15901-1:2016. Ce volume est cumulé

et les résultats d'analyse présentent un volume intrus cumulé en ml/g (cm³/g) en fonction de la pression appliquée ou du diamètre de pore. Le volume intrus total est le volume intrus à la pression appliquée maximale, qui correspond aussi aux plus petits pores.

- [0096] Le terme « intrusion incrémentale », dans le présent contexte, désigne le volume intrus en ml/g entre deux certaines pressions ou entre deux tailles de pore. Cette intrusion incrémentale peut aussi être exprimée relativement au volume intrus total en % en volume.
- [0097] Par « dispersé aisément dans des résines liquides », on entend qu'une dispersion homogène est obtenue. La distribution de la composition polymérique (PC1) n'est pas homogène si une séparation a lieu après une homogénéisation initiale.
- [0098] Par « dispersé rapidement dans des résines liquides », on entend qu'une dispersion homogène est obtenue plus rapidement qu'avec une composition polymérique (PC1) ne possédant pas la porosité minimale requise.
- [0099] **Concernant la composition de polymère (PC1) selon l'invention**, elle se trouve sous forme d'une poudre de polymère, également dénommée poudre de polymère POW1, comprenant a) une étape (A) comprenant un polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C, b) une étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et c) et un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C ; où au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1), et caractérisée en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole et en ce que la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère possède un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure.
- [0100] Le composant c) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). Préféablement, le composant c) représente au plus 35 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; plus préféablement au plus 30 % en poids, encore plus préféablement moins de 30 % en poids, avantageusement moins de 25 % en poids et plus avantageusement moins de 20 % en poids.
- [0101] Préféablement le composant c) représente plus de 4 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). Plus préféablement le composant c) représente plus de 5 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; encore plus préféablement plus de 6 % en poids, encore plus préféablement plus de 7 % en poids, avantageusement plus de 8 % en poids et plus avantageusement plus de 10 % en poids.
- [0102] Préféablement le composant c) représente entre 4 % en poids et 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). Plus préféablement le composant c) représente

entre 5 % en poids et 35 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; encore plus préférablement entre 6 % en poids et 30 % en poids, encore plus préférablement entre 7 % en poids et moins de 30 % en poids, avantageusement entre 7 % en poids et moins de 25 % en poids et plus avantageusement entre 10 % en poids et moins de 20 % en poids.

- [0103] Au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1).
- [0104] Au moins le composant a) et le composant b) sont obtenus par un procédé à étapes multiples comprenant au moins deux étapes respectivement (A) et (B) ; et ces deux polymères (A1) et (B1) forment un polymère à étapes multiples.
- [0105] **En ce qui concerne la poudre de polymère POW1** de l'invention, elle possède une taille médiane de particule en volume D50 comprise entre 1 μm et 700 μm . Préférablement la taille médiane de particule en volume de la poudre de polymère est comprise entre 10 μm et 600 μm , plus préférablement entre 15 μm et 550 μm et avantageusement entre 20 μm et 500 μm .
- [0106] Le D10 de la granulométrie en volume est au moins de 7 μm et préférablement de 10 μm , plus préférablement de 15 μm .
- [0107] Le D90 de la granulométrie en volume est d'au plus 1 000 μm et préférablement de 950 μm , plus préférablement d'au plus 900 μm et encore plus préférablement d'au plus 800 μm .
- [0108] La porosité de la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère POW1 est exprimée en volume intrus total ou en intrusion cumulative totale (volume intrus cumulatif) en millilitres (ml) de mercure par masse (g) de ladite poudre de polymère POW1. Ceci est mesuré selon la norme ISO 15901-1: Évaluation de la distribution de taille des pores et la porosité des matériaux solides par porosimétrie à mercure et l'adsorption des gaz - Partie 1: Porosimétrie à mercure. La poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède un volume intrus total ou une intrusion cumulative totale d'au moins 1,2 ml/g, préférablement 1,25 ml/g, plus préférablement 1,3 ml/g, encore plus préférablement 1,35 ml/g. L'intrusion cumulative totale est prise en compte jusqu'à un diamètre de taille de pore de 0,005 μm . Préférablement le volume intrus total ou l'intrusion cumulative totale est pris(e) en compte entre un diamètre de taille de pore de 100 μm et de 0,005 μm ou une pression entre 0,01 MPa et 400 MPa.
- [0109] La poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède un volume intrus total ou une intrusion cumulative totale d'au plus 10 ml/g. Préférablement le volume intrus total est d'au plus 8 ml/g, plus préférablement d'au plus 7 ml/g, encore plus préférablement d'au plus 6 ml/g, avantageusement d'au plus 5 ml/g et le plus avantageusement d'au plus 4 ml/g.

- [0110] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède un volume intrus total ou une intrusion cumulative totale compris(e) entre 1,2 ml/g et 10 ml/g, plus préféablement entre 1,25 ml/g et 8 ml/g, encore plus préféablement entre 1,3 ml/g et 7 ml/g, avantageusement entre 1,35 ml/g et 6 ml/g, plus avantageusement entre 1,35 ml/g et 5 ml/g et le plus avantageusement entre 1,35 ml/g et 4 ml/g.
- [0111] L'intrusion incrémentale (volume intrus incrémental) est le volume entre deux certains diamètres de pore. L'intrusion incrémentale peut être exprimée en tant que valeur absolue aussi en ml/g ou en tant que valeur relative en pourcentage de volume intrus total ou d'intrusion cumulative totale (qui est pris(e) en compte entre un diamètre de taille de pore de 100 μm et de 0,005 μm).
- [0112] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion cumulative pour une taille de pore supérieure à 10 μm (plus grande que 10 μm) d'au moins 0,9 ml/g, plus préféablement d'au moins 1 ml/g.
- [0113] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion incrémentale relative pour une taille de pore supérieure à 10 μm (plus grande que 10 μm) d'au plus 85 %, plus préféablement d'au plus 82 % et encore plus préféablement d'au plus 80 %.
- [0114] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion incrémentale entre une taille de pore de 10 μm à 1 μm d'au moins 0,1 ml/g, plus préféablement d'au moins 0,12 ml/g et encore plus préféablement d'au moins 0,15 ml/g.
- [0115] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion incrémentale relative entre une taille de pore de 10 μm à 1 μm d'au moins 5 %, plus préféablement d'au moins 8 % et encore plus préféablement d'au moins 10 %.
- [0116] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion incrémentale entre une taille de pore de 10 μm à 0,1 μm d'au moins 0,15 ml/g, plus préféablement d'au moins 0,2 ml/g et encore plus préféablement d'au moins 0,25 ml/g.
- [0117] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion incrémentale relative entre une taille de pore de 10 μm à 0,1 μm d'au moins 10 %, plus préféablement d'au moins 15 % et encore plus préféablement d'au moins 20 %.
- [0118] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une intrusion incrémentale entre une taille de pore de 1 μm à 0,1 μm d'au moins 0,05 ml/g, plus préféablement d'au moins 0,06 ml/g et encore plus préféablement d'au moins 0,07 ml/g.
- [0119] Préféablement la poudre de polymère poreuse POW1 de l'invention possède une

intrusion incrémentale relative entre une taille de pore de 1 μm à 0,1 μm d'au moins 5 %, plus préférablement d'au moins 7,5 % et encore plus préférablement d'au moins 10 %.

- [0120] La densité apparente en vrac de la poudre de polymère POW1 est inférieure à 0,60 g/cm³. Préférablement la densité apparente en vrac est inférieure à 0,45 g/cm³, plus préférablement inférieure à 0,43 g/cm³, et encore plus préférablement inférieure à 0,41 g/cm³.
- [0121] La densité apparente en vrac de la poudre de polymère POW1 est supérieure à 0,1 g/cm³. Préférablement la densité apparente en vrac est supérieure à 0,11 g/cm³, plus préférablement est supérieure à 0,12 g/cm³, encore plus préférablement supérieure à 0,13 g/cm³.
- [0122] La densité apparente en vrac de la poudre de polymère POW1 est comprise entre 0,1 g/cm³ et 0,60 g/cm³. Préférablement la densité apparente en vrac de la poudre de polymère POW1 est comprise entre 0,12 g/cm³ et 0,45 g/cm³.
- [0123] **Le polymère à étapes multiples (MP1) de la composition (PC1)** selon l'invention possède au moins deux étapes respectivement (A) et (B) ; et ces deux étapes, comprenant respectivement le polymère (A1) et le polymère (B1) sont différentes en ce qui concerne leur composition de polymère.
- [0124] Le polymère à étapes multiples (MP1) est préférablement sous forme de particules de polymère considérées comme des particules sphériques PAR. Ces particules PAR sont également appelées particules cœur-écorce. La première étape forme le cœur, la deuxième ou l'ensemble des étapes suivantes, forme les écorces respectives. Un tel polymère à étapes multiples, qui est également appelé particule cœur-écorce, est préféré.
- [0125] Les particules PAR, comprises dans la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère selon l'invention, sont les particules primaires. Les particules PAR possèdent une taille moyenne pondérée de particule comprise entre 15 nm et 900 nm. De préférence, la taille moyenne pondérée de particule de la particule de polymère est comprise entre 20 nm et 800 nm, plus préférablement entre 25 nm et 600 nm, encore plus préférablement entre 30 nm et 550 nm, à nouveau, encore plus préférablement entre 35 nm et 500 nm, avantageusement entre 40 nm et 400 nm, encore plus avantageusement entre 75 nm et 350 nm, et avantageusement entre 80 nm et 300 nm. Les particules PAR primaires de polymère sont agglomérées et donnent la composition de polymère (PC1) ou une partie de la composition de polymère (PC1) sous forme de la poudre de polymère de l'invention.
- [0126] **La composition de polymère (PC1) selon l'invention comprend un polymère à étapes multiples (MP1)** comprenant au moins a) une étape (A) comprenant un polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C, et

au moins b) une étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C.

- [0127] Dans un premier mode de réalisation préféré, l'étape (A) est la première étape des au moins deux étapes et l'étape (B) comprenant le polymère (B1) est greffée sur l'étape (A) comprenant le polymère (A1) ou une autre couche intermédiaire.
- [0128] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, il pourrait y avoir une autre étape avant l'étape (A), de sorte que l'étape (A) serait aussi une écorce.
- [0129] Dans un troisième mode de réalisation préféré, le polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C fait aussi partie du polymère à étapes multiples (MP1). Au moins une étape (C) est également présente. Préféablement l'étape (C) a lieu après l'étape (B). Plus préféablement l'étape (C) est la dernière étape et le polymère (C1) est l'écorce externe du polymère à étapes multiples (MP1).
- [0130] Dans un premier mode de réalisation, le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymériques provenant d'un acrylate d'alkyle ou d'acrylates d'alkyle et l'étape (A) est la couche la plus à l'intérieur de la particule de polymère possédant la structure multicouche. En d'autres termes, l'étape (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère.
- [0131] En ce qui concerne le polymère (A1) du premier mode de réalisation préféré, celui-ci est un polymère (méth)acrylique comprenant au moins 50 % en poids de motifs polymériques provenant de monomères acryliques. Préféablement, 60 % en poids et plus préféablement 70 % en poids du polymère (A1) sont des monomères acryliques.
- [0132] Le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères choisis parmi des acrylates d'alkyle en C1 à C18 ou des mélanges correspondants. Plus préféablement, le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères de monomères alkylacryliques en C2 à C12 ou des mélanges correspondants. Encore plus préféablement, le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères de monomères alkylacryliques en C2 à C8 ou des mélanges correspondants.
- [0133] Le polymère (A1) peut comprendre un comonomère ou des comonomères qui sont copolymérisables avec le monomère acrylique, tant que le polymère (A1) possède une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C.
- [0134] Le comonomère ou les comonomères dans le polymère (A1) sont préféablement choisis parmi des monomères (méth)acryliques et/ou des monomères vinyliques.
- [0135] Le plus préféablement 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 des mélanges correspondants,

tant que le polymère (A1) possède une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C.

- [0136] Dans un mode de réalisation spécifique, le polymère (A1) est un homopolymère d'acrylate de butyle.
- [0137] Plus préférablement, la température de transition vitreuse T_v du polymère (A1) comprenant au moins 70 % en poids de motifs polymériques provenant d'acrylate d'alkyle en C2 à C8 est comprise entre -100 °C et 10 °C, encore plus préférablement entre -80 °C et 0 °C et avantageusement entre -80 °C et -20 °C et plus avantageusement entre -70 °C et -20 °C.
- [0138] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymériques provenant d'isoprène ou de butadiène et l'étape (A) est la couche la plus à l'intérieur de la particule de polymère possédant la structure multicouche. En d'autres termes, l'étape (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère.
- [0139] À titre d'exemple, pour le polymère (A1) du cœur du deuxième mode de réalisation, il peut être mentionné des homopolymères d'isoprène ou des homopolymères de butadiène, des copolymères d'isoprène-butadiène, des copolymères d'isoprène comportant au maximum 98 % en poids d'un monomère vinylique et des copolymères de butadiène comportant au maximum 98 % en poids d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique 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 cœur est un homopolymère de butadiène.
- [0140] Plus préférablement, la température de transition vitreuse T_v du polymère (A1) comprenant au moins 50 % en poids de motifs polymériques provenant de l'isoprène ou du butadiène est comprise entre -100 °C et 10 °C, encore plus préférablement entre -90 °C et 0 °C, avantageusement entre -80 °C et 0 °C et le plus avantageusement entre -70 °C et -20 °C.
- [0141] Dans un troisième mode de réalisation préféré, le polymère (A1) est un polymère à base de caoutchouc de silicone. Le caoutchouc de silicone est par exemple un polydiméthylsiloxane. Plus préférablement, la température de transition vitreuse T_v du polymère (A1) du deuxième mode de réalisation est comprise entre -150 °C et 0 °C, encore plus préférablement entre -145 °C et -5 °C, avantageusement entre -140 °C et -15 °C et plus avantageusement entre -135 °C et -25 °C.
- [0142] Le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend des motifs monomériques, qui ont été polymérisés. Le polymère (A1) en général et les polymères respectifs (A1) du premier, deuxième et troisième mode de réalisation préféré sont préparés à partir du monomère ou du mélange de monomères

respectif (A_m) produisant les motifs monomériques composant le polymère (A1).

- [0143] **En ce qui concerne le polymère (B1)**, des homopolymères et des copolymères comprenant des monomères comportant des doubles liaisons et/ou des monomères vinyliques peuvent être mentionnés. Préféablement, le polymère (B1) est un polymère (méth)acrylique.
- [0144] Préféablement, le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Encore plus préféablement, le polymère (B1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.
- [0145] Le plus préféablement 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 des mélanges correspondants, tant que le polymère (B1) possède une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C.
- [0146] Avantageusement, le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de motifs monomériques provenant du méthacrylate de méthyle.
- [0147] Préféablement, la température de transition vitreuse T_v du polymère (B1) est comprise entre 60 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (B1) est plus préféablement comprise entre 80 °C et 150 °C, avantageusement entre 90 °C et 150 °C et plus avantageusement entre 100 °C et 150 °C.
- [0148] Préféablement, le polymère (B1) est greffé sur le polymère préparé dans l'étape précédente.
- [0149] Dans certains modes de réalisation, le polymère (B1) est réticulé.
- [0150] Dans un mode de réalisation, le polymère (B1) comprend un comonomère fonctionnel. Le copolymère fonctionnel est choisi parmi l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que par exemple le diméthylacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-aminoéthyle qui sont éventuellement quaternisés, des (méth)acrylates de polyéthylèneglycol, des monomères vinyliques solubles dans l'eau tels que la N-vinylpyrrolidone ou des mélanges correspondants. Préféablement, le groupe polyéthylèneglycol des (méth)acrylates de polyéthylèneglycol possède un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mole à 10 000 g/mole.
- [0151] Le polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C comprend des motifs monomériques, qui ont été polymérisés. Le polymère (B1) en général et dans les modes de réalisation respectifs est préparé à partir des monomères ou des mélanges de monomères respectifs (B_m) produisant les motifs monomériques composant le polymère (B1).
- [0152] **En ce qui concerne le polymère (C1)**, il possède un poids moléculaire moyen en

masse Mw compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole.

[0153] **Le polymère (C1)**, possède un poids moléculaire moyen en masse Mw supérieur à 10 000 g/mole, préférablement supérieur à 10 500 g/mole, plus préférablement supérieur à 11 000 g/mole, encore plus préférablement supérieur à 12 000 g/mole, avantageusement supérieur à 13 000 g/mole, plus avantageusement supérieur à 14 000 g/mole et encore plus avantageusement supérieur à 15 000 g/mole.

[0154] **Le polymère (C1)**, possède un poids moléculaire moyen en masse Mw inférieur à 500 000 g/mole, préférablement inférieur à 450 000 g/mole, plus préférablement inférieur à 400 000 g/mole, encore plus préférablement inférieur à 400 000 g/mole, avantageusement inférieur à 350 000 g/mole, plus avantageusement inférieur à 300 000 g/mole et encore plus avantageusement inférieur à 250 000 g/mole et le plus avantageusement inférieur à 200 000 g/mole.

[0155] Préférablement, le poids moléculaire moyen en masse Mw du polymère (C1) est compris entre 10 500 g/mole et 450 000 g/mole, plus préférablement entre 11 000 g/mole et 400 000 g/mole et encore plus préférablement entre 12 000 g/mole et 350 000 g/mole, avantageusement entre 13 000 g/mole et 300 000 g/mole, plus avantageusement entre 14 000 g/mole et 250 000 g/mole et le plus avantageusement entre 15 000 g/mole et 200 000 g/mole.

[0156] Dans un premier mode de réalisation avantageux, le poids moléculaire moyen en masse Mw du polymère (méth)acrylique MP1 est compris entre 10 500 g/mole et 200 000 g/mole, plus préférablement entre 11 000 g/mole et 190 000 g/mole et encore plus préférablement entre 12 000 g/mole et 180 000 g/mole, avantageusement entre 13 000 g/mole et 150 000 g/mole, plus avantageusement entre 14 000 g/mole et 135 000 g/mole et le plus avantageusement entre 15 000 g/mole et 120 000 g/mole.

[0157] Dans un deuxième mode de réalisation avantageux, le poids moléculaire moyen en masse Mw du polymère (méth)acrylique MP1 est compris entre 15 000 g/mole et 450 000 g/mole, plus préférablement entre 16 000 g/mole et 400 000 g/mole et encore plus préférablement entre 17 000 g/mole et 350 000 g/mole, avantageusement entre 18 000 g/mole et 300 000 g/mole, plus avantageusement entre 19 000 g/mole et 250 000 g/mole et le plus avantageusement entre 20 000 g/mole et 200 000 g/mole.

[0158] Préférablement, 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 des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Avantageusement le polymère (C1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

[0159] Préférablement, la température de transition vitreuse Tv du polymère (C1) est

comprise entre 30 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (C1) est plus préférablement comprise entre 40 °C et 150 °C, avantageusement entre 45 °C et 150 °C et plus avantageusement entre 50 °C et 150 °C.

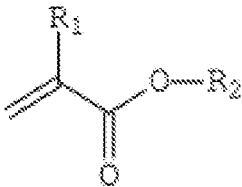
[0160] De préférence, le polymère (C1) n'est pas réticulé.

[0161] De préférence, le polymère (C1) n'est greffé sur aucun des polymères (A1) et (B1), notamment s'il fait partie du polymère à étapes multiples (MP1). « Non greffé » signifie qu'au moins 50 % en poids du polymère (C1) dans le polymère à étapes multiples (MP1) peut être solubilisé dans un solvant du polymère (C1).

[0162] Dans un mode de réalisation, le polymère (C1) comprend également un comonomère fonctionnel.

[0163] Le comonomère fonctionnel possède la formule (1)

[0164] [Chem.1]



(1)

[0165] R₁ étant choisi parmi H et CH₃ et R₂ étant H ou un radical aliphatique ou aromatique possédant au moins un atome qui n'est pas C ou H.

[0166] Préférablement, le monomère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate de 2-méthoxyéthyle ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, des acrylates de 2-aminoéthyle ou des méthacrylates de 2-aminoéthyle qui sont éventuellement quaternisés, des (méth)acrylates de polyéthylène-glycol. Préférablement, le groupe polyéthylène-glycol des (méth)acrylates de polyéthylène-glycol possède un poids moléculaire se situant dans la plage de 400 g/mole à 10 000 g/mole.

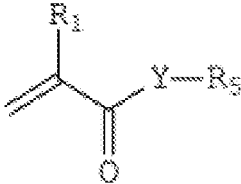
[0167] Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (C1) comprend de 80 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle, préférablement de 80 % en poids à 99,9 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,1 % en poids à 20 % en poids d'un monomère d'acrylate d'alkyle en C1 à C8. Avantageusement, le monomère d'acrylate d'alkyle en C1 à C8 est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle et l'acrylate de butyle.

[0168] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (C1) comprend entre 0 % en poids et 50 % en poids d'un monomère fonctionnel. Préférablement, le polymère (méth)acrylique (C1) 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.

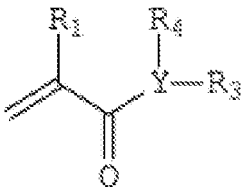
[0169] Préféablement, le monomère fonctionnel du deuxième mode de réalisation préféré est un monomère (méth)acrylique. Le monomère fonctionnel possède la formule (2) ou (3)

[0170] [Chem.2]



(2)

[0171] [Chem.3]



(3)

[0172] où dans les deux formules (2) et (3), R_1 est choisi parmi H et CH_3 ; et dans la formule (2), Y est O, R_5 est H ou un radical aliphatique ou aromatique possédant au moins un atome qui n'est ni C ni H ; et dans la formule (3), Y est N et R_4 et/ou R_3 est H ou un radical aliphatique ou aromatique.

[0173] Préféablement, le monomère fonctionnel (2) ou (3) est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate de 2-méthoxyéthyle ou le méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, des acrylates de 2-aminoéthyle ou des méthacrylates de 2-aminoéthyle qui sont facultativement quaternisés, des monomères d'acrylate ou de méthacrylate comprenant un groupe phosphonate ou phosphate, des (méth)acrylates d'alkylimidazolidinone, des (méth)acrylates de polyéthylèneglycol. Préféablement, le groupe polyéthylèneglycol des (méth)acrylates de polyéthylèneglycol possède un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mole à 10 000 g/mole.

[0174] Le polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C comprend des motifs monomériques, qui ont été polymérisés. Le polymère (C1) en général et dans les modes de réalisation respectifs est préparé à partir des monomères ou des mélanges de monomères respectifs (C_m) produisant les motifs monomériques composant le polymère (C1).

[0175] Le polymère à étapes multiples (MP1) est obtenu par un procédé à étapes multiples

comprenant au moins deux étapes. Au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1).

- [0176] Préféablement, le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C préparé pendant l'étape (A), est préparé avant l'étape (B) ou est la première étape du procédé à étapes multiples.
- [0177] Préféablement, le polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C préparé pendant l'étape (B) est préparé après l'étape (A) du procédé à étapes multiples.
- [0178] Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C est une couche intermédiaire de la particule de polymère possédant la structure multicouche.
- [0179] Dans ce premier mode de réalisation préféré, le polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C préparé pendant l'étape (C), est préparé après l'étape (B) du procédé à étapes multiples.
- [0180] Plus préféablement, le polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C préparé pendant l'étape (C) est la couche externe du polymère à étapes multiples (MP1) ou de la particule de polymère primaire possédant la structure multicouche.
- [0181] Des étapes intermédiaires supplémentaires peuvent être présentes, soit entre l'étape (A) et l'étape (B) et/ou soit entre l'étape (B) et l'étape (C).
- [0182] Le polymère (C1) et le polymère (B1) ne sont pas le même polymère, même si leur composition pourrait être très proche et si certaines de leurs caractéristiques se chevauchent. La différence essentielle est que le polymère (B1) fait toujours partie du polymère à étapes multiples (MP1).
- [0183] Cela est expliqué de façon plus détaillée dans le procédé pour la préparation de la composition polymérique (PC1) selon l'invention comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1).
- [0184] Le rapport en poids r du polymère (C1) de la couche externe compris dans l'étape (C) par rapport à la particule de polymère complète est d'au moins 5 % en poids, plus préféablement d'au moins 7 % en poids et encore plus préféablement d'au moins 10 % en poids.
- [0185] Selon l'invention, le rapport r de l'étape externe (C) comprenant le polymère (C1) par rapport à la particule de polymère complète est d'au plus 40 % en poids.
- [0186] Préféablement, le rapport du polymère (C1) par rapport à la particule de polymère primaire est compris entre 5 % en poids et 30 % en poids et préféablement entre 5 % en poids et 20 % en poids.
- [0187] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C est la couche externe de la particule de

polymère primaire possédant la structure multicouche, en d'autres termes, le polymère à étapes multiples (MP1).

- [0188] De préférence, au moins une partie du polymère (B1) de la couche (B) est greffée sur le polymère préparé dans la couche précédente. Si seulement deux étapes (A) et (B) comprenant les polymères (A1) et (B1) respectivement sont présentes, une partie du polymère (B1) est greffée sur le polymère (A1). Plus préférablement au moins 50 % en poids du polymère (B1) est greffé. Le taux de greffage peut être déterminé par extraction avec un solvant pour le polymère (B1) et mesure gravimétrique avant et après extraction pour déterminer la quantité non greffée.
- [0189] La température de transition vitreuse T_v des polymères respectifs peut être estimée, par exemple, par des procédés dynamiques tels que l'analyse thermomécanique.
- [0190] Afin d'obtenir un échantillon des polymères respectifs (A1), (B1) et (C1), ceux-ci peuvent être préparés seuls, et non pas par un procédé à étapes multiples, pour estimer et mesurer plus aisément la température de transition vitreuse T_v individuellement des polymères respectifs des étapes respectives. Le polymère (C1) peut être extrait pour estimer et mesurer la température de transition vitreuse T_v .
- [0191] Préférablement, la composition de polymère de l'invention ne comprend pas de solvants. « Pas de solvants » signifie qu'un solvant éventuellement présent représente moins de 1 % en poids de la composition. Les monomères de la synthèse des polymères respectifs ne sont pas considérés comme solvants. Les monomères résiduels dans la composition représentent moins de 2 % en poids de la composition.
- [0192] Préférablement, la composition de polymère selon l'invention est sèche. « Sèche » signifie que la composition de polymère selon la présente invention comprend moins de 3 % en poids d'humidité et préférablement moins de 1,5 % en poids d'humidité et, plus préférablement moins de 1,2 % en poids d'humidité.
- [0193] L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymère et mesure la perte de poids.
- [0194] La composition selon l'invention ne comprend aucun solvant volontairement ajouté. Les éventuels monomères résiduels de la polymérisation des monomères respectifs et l'eau ne sont pas considérés comme solvants.
- [0195] La composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère POW1 de l'invention comprend des particules polymériques PAR. Si plusieurs sortes différentes de particules sont présentes, elles sont respectivement appelées PAR1, PAR2, etc.. Les particules polymériques PAR représentent au moins 50 % en poids de la composition de poudre de polymère POW1. Plus préférablement, les particules polymériques PAR1 représentent au moins 60 % en poids, encore plus préférablement au moins 70 % en poids de la composition de poudre de polymère POW1.
- [0196] Dans un premier mode de réalisation préféré, la composition de polymère (PC1) sous

forme d'une poudre de polymère POW1 de l'invention est seulement constituée de particules polymériques PAR1. Les particules polymériques PAR1 sont constituées d'un polymère à étapes multiples (MP1) qui comprend les composants a), b) et c).

[0197] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère POW1 de l'invention comprend au moins 60 % en poids de particules polymériques PAR1. Les particules polymériques PAR1 sont constituées d'un polymère à étapes multiples (MP1) qui comprend au moins les composants a) et b).

[0198] Dans un troisième mode de réalisation préféré, la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère POW1 de l'invention comprend des particules polymériques PAR1. Les particules polymériques PAR1 sont constituées d'un polymère à étapes multiples (MP1) qui comprend les composants a), b) et c).

[0199] Dans un quatrième mode de réalisation préféré, la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère POW1 de l'invention comprend de différentes sortes de particules PAR1 et PAR2. Les particules polymériques PAR1 sont constituées du polymère à étapes multiples (MP1) qui comprend les composants a) et b). Les particules polymériques PAR2 comprennent ou sont constituées du polymère (C1).

[0200] **En ce qui concerne un premier procédé préféré** pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'invention, celui-ci comprend les étapes de

[0201] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,

[0202] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,

[0203] c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans l'étape (C) comprenant un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C,

[0204] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c).

[0205] Préférentiellement l'étape a) est conduite avant l'étape b).

[0206] Plus préférentiellement, l'étape b) est effectuée en présence du polymère (A1) obtenu dans l'étape a).

[0207] Avantageusement, le premier procédé préféré pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'invention est un procédé à étapes multiples qui comprend les étapes successives de

[0208] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère

- (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0209] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C
- [0210] c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans l'étape (C) comprenant un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C,
- [0211] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c).
- [0212] Préférentiellement, les étapes a), b), c) et d) sont réalisées dans cet ordre. Lorsqu'une polymérisation en émulsion est utilisée, la composition de polymère à la fin de la polymérisation est obtenue en tant que dispersion aqueuse.
- [0213] Les monomères ou les mélanges de monomères respectifs (A_m), (B_m) et (C_m) pour la formation des couches respectivement (A), (B) et (C) comprenant respectivement les polymères (A1), (B1) et (C1), sont les mêmes que ceux définis précédemment. Les monomères ou les mélanges de monomères (A_m), (B_m) et (C_m) comprennent les monomères respectifs qui sont comme des motifs monomériques polymérisés dans la chaîne polymère des polymères respectifs (A1), (B1) et (C1). Les caractéristiques des polymères respectivement (A1), (B1) et (C1), sont les mêmes que celles définies précédemment.
- [0214] **En ce qui concerne un deuxième procédé préféré** pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1), celui-ci comprend les étapes de
- [0215] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0216] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,
- [0217] conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à étapes multiples (MP1) et l'étape
- [0218] c) de mélangeage du polymère à étapes multiples (MP1) avec un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C,
- [0219] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c).
- [0220] Préférentiellement, le polymère (C1) se trouvant sous forme d'une dispersion aqueuse. La dispersion aqueuse comprend le polymère (C1) sous forme de particules polymériques.
- [0221] **En ce qui concerne un troisième procédé préféré** pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes

multiplés (MP1), celui-ci comprend les étapes de

- [0222] a) mise à disposition d'un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C et un polymère à étapes multiples (MP1) comprenant une étape (A) comprenant un polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C et une étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,
- [0223] b) mélange ou mélangeage du polymère (C1) et du polymère à étapes multiples (MP1),
- [0224] c) coagulation de la composition obtenue dans l'étape b)
- [0225] le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1) dans l'étape b) étant sous forme d'une dispersion en phase aqueuse. Les dispersions aqueuses respectives comprennent le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1) sous forme de particules polymériques.
- [0226] Préférentiellement, le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1) sont déjà mis à disposition en tant que dispersion aqueuse.
- [0227] Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à étapes multiples (MP1) sont choisies de telle manière que le rapport en poids du polymère à étapes multiples sur la base de la partie solide uniquement dans le mélange obtenu est d'au moins 60 % en poids, préférentiellement d'au moins 65 % en poids, plus préférentiellement d'au moins 68 % en poids et avantageusement d'au moins 70 % en poids.
- [0228] Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à étapes multiples (MP1) sont choisies de telle manière que le rapport en poids du polymère à étapes multiples sur la base de la partie solide uniquement dans le mélange obtenu est d'au plus 99 % en poids, préférentiellement d'au plus 95 % en poids et plus préférentiellement d'au plus 90 % en poids.
- [0229] Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à étapes multiples sont choisies de telle manière que le rapport en poids du polymère à étapes multiples sur la base de la partie solide uniquement dans le mélange obtenu est compris entre 60 % en poids et 99 % en poids, préférentiellement entre 65 % en poids et 95 % en poids et plus préférentiellement entre 68 % en poids et 90 % en poids.
- [0230] Le procédé préféré pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1) produit la poudre de polymère POW1. La poudre de polymère POW1 se trouve sous forme de grains (grandes particules). Le grain ou la particule de poudre de polymère comprend des particules de polymère primaires agglomérées préparées par un procédé à étapes multiples comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1) ou des

particules de polymère primaires agglomérées comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1).

- [0231] La composition aqueuse comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1), avant le début de la coagulation, possède une teneur en solides inférieure à 35 % en poids. Si la teneur en solides est supérieure à 35 % en poids, de l'eau est ajoutée afin d'adapter la teneur en solides. Préféablement la teneur en solides est inférieure à 34 % en poids, plus préféablement inférieure à 33 % en poids et avantageusement inférieure à 32 % en poids.
- [0232] La teneur en solides est mesurée ou estimée par gravimétrie, par pesée avant et après l'évaporation complète de l'eau.
- [0233] Dans un premier mode de réalisation préféré, la teneur en solides de la composition aqueuse comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1), avant le début de la coagulation, est comprise entre 5 % en poids et 35 % en poids, plus préféablement entre 6 % en poids et 34 % en poids, encore plus préféablement entre 7 % en poids et 33 % en poids et avantageusement entre 8 % en poids et 32 % en poids.
- [0234] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, la teneur en solides de la composition aqueuse comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1), avant le début de la coagulation, est comprise entre 20 % en poids et 35 % en poids, plus préféablement entre 20 % en poids et 34 % en poids, encore plus préféablement entre 20 % en poids et 33 % en poids et avantageusement entre 20 % en poids et 32 % en poids.
- [0235] Dans un troisième mode de réalisation préféré, la teneur en solides de la composition aqueuse comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1), avant le début de la coagulation, est comprise entre 5 % en poids et 20 % en poids, plus préféablement entre 6 % en poids et 20 % en poids, encore plus préféablement entre 7 % en poids et 20 % en poids et avantageusement entre 8 % en poids et 20 % en poids.
- [0236] Dans un quatrième mode de réalisation préféré, la teneur en solides de la composition aqueuse comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1), avant le début de la coagulation, est comprise entre 10 % en poids et 25 % en poids, plus préféablement entre 11 % en poids et 24 % en poids, encore plus préféablement entre 12 % en poids et 23 % en poids et avantageusement entre 13 % en poids et 22 % en poids.
- [0237] Dans un cinquième mode de réalisation préféré, la teneur en solides de la composition aqueuse comprenant le polymère à étapes multiples (MP1) et le polymère (C1), avant le début de la coagulation, est comprise entre 15 % en poids et 27 % en poids, plus préféablement entre 17 % en poids et 27 % en poids, encore plus préféablement entre 19 % en poids et 27 % en poids et avantageusement entre 21 % en poids et 27 % en poids.
- [0238] La coagulation peut être effectuée avec un sel ou avec un acide inorganique.
- [0239] Dans un premier mode de réalisation préféré, la coagulation est effectuée avec un

acide inorganique.

- [0240] Le procédé pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'invention peut éventuellement comprendre l'étape supplémentaire e) de séchage de la composition de polymère.
- [0241] Préféablement, après l'étape de séchage e), la composition de polymère comprend moins de 3 % en poids, plus préféablement moins de 1,5 % en poids, avantageusement moins de 1,2 % d'humidité ou d'eau.
- [0242] L'humidité d'une composition de polymère peut être mesurée avec une thermobalance.
- [0243] Le séchage du polymère peut être effectué dans une étuve ou une étuve à vide avec chauffage de la composition pendant 48 heures à 50 °C.
- [0244] La composition liquide LC1 est un précurseur pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques. Celle-ci peut être un monomère, un mélange de monomères, un oligomère polymérisable ou durcissable, un mélange d'un oligomère polymérisable ou durcissable avec un ou plusieurs monomère(s), ou un mélange de polymères avec un ou plusieurs monomères qui sont liquides à 25 °C. Préféablement, le liquide possède une viscosité dynamique inférieure à 1 000 Pa*s, et plus préféablement comprise entre 0,5 mPa*s et 1 000 Pa*s. La valeur de la viscosité dynamique est prise à un taux de cisaillement de 1 1/s. La viscosité est mesurée avec un rhéomètre.
- [0245] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition de polymère (PC1) sous forme de la poudre de polymère selon l'invention en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des polymères, afin d'obtenir une composition de polymère à résistance aux chocs modifiée. Préféablement les polymères sont des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou leurs précurseurs.
- [0246] La composition de polymère (PC2) peut être un polymère thermodurci ou son précurseur, ou un polymère thermoplastique. La composition de polymère PC2 peut également être un adhésif et plus préféablement un adhésif structural.

[Procédés d'évaluation]

Température de transition vitreuse

- [0247] Les transitions vitreuses (T_v) des polymères sont mesurées avec un appareillage permettant de réaliser une analyse thermomécanique. Un analyseur RDAII « RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER » proposé par Rheometrics Company a été utilisé. L'analyse thermomécanique mesure précisément les changements 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, pendant un programme régulé de variation de température.

- [0248] Les résultats sont obtenus par représentation graphique du module d'élasticité (G'), du module de perte et de l'angle de perte en fonction de la température. La T_v est la valeur de température plus élevée lue dans la courbe d'angle de perte, lorsque la dérivée de l'angle de perte est égale à zéro.

Poids moléculaire

- [0249] Le poids moléculaire moyen en masse (M_w) des polymères est mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Analyse de taille de particule

- [0250] La taille de particule des particules primaires après la polymérisation à étapes multiples est mesurée avec un Zetasizer de Malvern.
- [0251] La taille de particule de la poudre de polymère après récupération est mesurée avec un Malvern Mastersizer 3000 de MALVERN.
- [0252] Pour l'estimation de la taille moyenne pondérée de particule de poudre, de la granulométrie et de la proportion de particules fines, un appareil Malvern Mastersizer 3000 est utilisé, comportant des objectifs de 300 mm, en mesurant une plage de 0,5 à 880 μm .

REVENDEICATIONS

- [0253] 1. Composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère comprenant
- [0254] a) une étape (A) comprenant un polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0255] b) une étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C, et
- [0256] c) et un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C, ledit polymère (C1) représentant au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) seulement,
- [0257] caractérisée en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1) sous forme de particules de polymère cœur-écorce, la première étape forme le cœur et la deuxième ou l'ensemble des étapes suivantes forme les écorces respectives, et caractérisée en ce que le polymère (C1) possède un poids moléculaire moyen en masse M_w compris entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole et en ce que la composition de polymère (PC1) sous forme d'une poudre de polymère possède un volume intrus total d'au moins 1,2 ml/g tel que mesuré par porosimétrie à mercure.
- [0258] 2. Composition de polymère (PC1) selon la revendication 1, caractérisée en ce que le

volume intrus total est compris entre 1,2 ml/g et 10 ml/g, plus préférablement entre 1,25 ml/g et 8 ml/g, encore plus préférablement entre 1,3 ml/g et 7 ml/g, avantageusement entre 1,35 ml/g et 6 ml/g, plus avantageusement entre 1,35 ml/g et 5 ml/g et le plus avantageusement entre 1,35 ml/g et 4 ml/g.

- [0259] 3. Composition polymérique (PC1) selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'intrusion incrémentale relative de la poudre de polymère pour une taille de pore supérieure à 10 μm est d'au plus 85 %.
- [0260] 4. Composition de polymère (PC1) selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que l'intrusion incrémentale de la poudre de polymère entre une taille de pore de 10 μm à 1 μm est d'au moins 0,1 ml/g, plus préférablement d'au moins 0,12 ml/g et encore plus préférablement d'au moins 0,15 ml/g.
- [0261] 5. Composition de polymère (PC1) selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que l'intrusion incrémentale de la poudre de polymère entre une taille de pore de 10 μm à 0,1 μm est d'au moins 0,15 ml/g, plus préférablement d'au moins 0,2 ml/g et encore plus préférablement d'au moins 0,25 ml/g.
- [0262] 6. Composition de polymère (PC1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la poudre de polymère possède une taille médiane de particule en volume D50 comprise entre 1 μm et 700 μm .
- [0263] 7. Composition de polymère (PC1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la densité en vrac apparente de la poudre de polymère est comprise entre 0,1 g/cm³ et 0,60 g/cm³.
- [0264] 8. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la poudre de polymère de l'invention comprend des particules polymériques PAR qui représentent au moins 50 % en poids de la composition de poudre de polymère POW1.
- [0265] 9. Composition de polymère selon la revendication 8 caractérisée en ce que la particule polymérique PAR possède une taille (diamètre) moyenne pondérée de particule comprise entre 15 nm et 900 nm.
- [0266] 10. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que l'étape (A) est la première étape et en ce que l'étape (B) comprenant le polymère (B1) est greffée sur l'étape (A) comprenant le polymère (A1).
- [0267] 11. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que les polymères (B1) et (C1) sont des polymères acryliques ou (méth)acryliques.
- [0268] 12. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que le polymère (A1) comprend du butadiène en tant que monomère.
- [0269] 13. Procédé pour la fabrication de la composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 comprenant les étapes de

- [0270] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C
- [0271] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C
- [0272] c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (C_m) pour obtenir une couche dans l'étape (C) comprenant un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C,
- [0273] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c).
- [0274] 14. Procédé pour la fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 comprenant les étapes de
- [0275] a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (A_m) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) possédant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- [0276] b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou d'un mélange de monomères (B_m) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,
- [0277] conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à étapes multiples (MP1) et l'étape
- [0278] c) de mélangeage du polymère à étapes multiples (MP1) avec un polymère (C1) possédant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C,
- [0279] d) coagulation de la composition obtenue dans les étapes a) à c).
- [0280] 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que l'étape a) est effectuée avant l'étape b).
- [0281] 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'étape b) est réalisée en présence du polymère (A1) obtenu dans l'étape a).
- [0282] 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que les étapes a), b), c) et d) sont réalisées dans cet ordre.
- [0283] 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que la teneur en solides avant le début de la coagulation est inférieure à 35 % en poids.
- [0284] 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que la teneur en solides avant le début de la coagulation est inférieure à 32 % en poids.
- [0285] 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que dans l'étape d) la teneur en solides avant le début de la coagulation est comprise entre 5 % en poids et 35 % en poids.
- [0286] 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que dans l'étape d) la teneur en solides avant le début de la coagulation est comprise entre

20 % en poids et 35 % en poids.

- [0287] 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que dans l'étape d) la teneur en solides avant le début de la coagulation est comprise entre 5 % en poids et 20 % en poids.
- [0288] 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que dans l'étape d) la teneur en solides avant le début de la coagulation est comprise entre 10 % en poids et 25 % en poids.
- [0289] 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que dans l'étape d) la teneur en solides avant le début de la coagulation est comprise entre 15 % en poids et 27 % en poids.
- [0290] 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 24, caractérisé en ce que dans l'étape d) la coagulation est effectuée avec un sel ou un acide inorganique.
- [0291] 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le procédé comprend de plus une étape de séchage e).
- [0292] 27. Utilisation de la composition de polymère (PC1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 26 en tant que modificateur de résistance aux chocs.
- [0293] 28. Utilisation de la composition de polymère (PC1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 en tant qu'une composition pour un temps de dispersion réduit.

Revendications

[Revendication 0]

RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

WO 2019/011984 A1 (HEXCEL COMPOSITES LTD
[GB]) 17 janvier 2019 (2019-01-17)

FR 3 053 349 A1 (ARKEMA FRANCE)
5 janvier 2018 (2018-01-05)

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

NEANT

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

NEANT