

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.10.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.04.24 Bulletin 24/17.

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 SA — FR.

72 Inventeur(s) : GERARD Pierre, VALLOIR Nicolas, LE
CORVEC Jérôme, RENAUD Christophe, POIRIER
Daniel et MATHIEU Yves.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 Composition (méth)acrylique, matériau en mousse obtenu à partir d'une telle composition, procédé de
production de ladite composition et de ladite mousse, et leurs utilisations.

57 Composition (méth)acrylique, matériau en mousse
obtenu à partir d'une telle composition, procédé de produc-
tion de ladite composition et de ladite mousse, et leurs utili-
sations

La présente invention concerne une composition
(méth)acrylique appropriée pour préparer une mousse
(méth)acrylique, un procédé de préparation de la composi-
tion (méth)acrylique et de la mousse (méth)acrylique, et
également un matériau en mousse obtenu par polymérisa-
tion d'une telle composition (méth)acrylique.

En particulier, la présente invention concerne une com-
position (méth)acrylique appropriée pour la préparation
d'une mousse (méth)acrylique, ladite composition
(méth)acrylique comprenant un sirop (méth)acrylique li-
quide polymérisable, un agent gonflant et un système d'ini-
tiation pour démarrer la polymérisation de ladite
composition, un procédé de préparation de la composition
(méth)acrylique et de la mousse (méth)acrylique et égale-
ment un matériau en mousse obtenu par polymérisation
d'une telle composition (méth)acrylique.

L'invention concerne également un matériau composite
(méth)acrylique comprenant une cavité remplie de la
mousse (méth)acrylique, un procédé de préparation d'un tel

matériau composite (méth)acrylique comprenant une cavité
remplie de la mousse (méth)acrylique et un objet compre-
nant un tel matériau composite (méth)acrylique comprenant
une cavité remplie de la mousse (méth)acrylique.



Description

Titre de l'invention : Composition (méth)acrylique, matériau en mousse obtenu à partir d'une telle composition, procédé de production de LADITE COMPOSITION et de ladite MOUSSE, et leurs utilisations

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne une composition (méth)acrylique appropriée pour préparer une mousse (méth)acrylique, un procédé de préparation de la composition (méth)acrylique et de la mousse (méth)acrylique, et également un matériau en mousse obtenu par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique.
- [0002] En particulier, la présente invention concerne une composition (méth)acrylique appropriée pour la préparation d'une mousse (méth)acrylique, ladite composition (méth)acrylique comprenant un sirop (méth)acrylique liquide polymérisable, un agent gonflant et un système d'initiation pour démarrer la polymérisation de ladite composition, un procédé de préparation de la composition (méth)acrylique et de la mousse (méth)acrylique et également un matériau en mousse obtenu par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique.
- [0003] L'invention concerne également un matériau composite (méth)acrylique comprenant une cavité remplie de la mousse (méth)acrylique, un procédé de préparation d'un tel matériau composite (méth)acrylique comprenant une cavité remplie de la mousse (méth)acrylique et un objet comprenant un tel matériau composite (méth)acrylique comprenant une cavité remplie de la mousse (méth)acrylique.

[Problème technique]

- [0004] Les matériaux en mousse, et notamment les mousses polymères, présentent de nombreux avantages par rapport aux matériaux polymères en vrac, tels qu'une faible densité, une bonne isolation thermique, une bonne isolation acoustique, une résistance spécifique élevée et une résistance à la corrosion. Souvent, le matériau en mousse n'est pas utilisé seul, mais en combinaison avec d'autres matériaux tels que des matériaux composites. Pour une meilleure performance, les matériaux en mousse doivent adhérer au matériau composite.
- [0005] Un matériau composite est une combinaison macroscopique de deux ou plus de deux matériaux non miscibles. Le matériau composite est constitué d'au moins un matériau de matrice qui forme une phase continue pour la cohésion de la structure et d'un matériau de renfort présentant diverses architectures pour les propriétés mécaniques.
- [0006] L'objectif lors de l'utilisation de matériaux composites est d'obtenir à partir du matériau composite des performances qui ne sont pas disponibles à partir de ses

constituants séparés s'ils sont utilisés seuls. Par conséquent, les matériaux composites sont largement utilisés dans plusieurs secteurs industriels, tels que par exemple le bâtiment, l'automobile, le nautisme ou la marine, l'aérospatiale, le transport, les loisirs, l'électronique et le sport, notamment en raison de leurs meilleures performances mécaniques (résistance à la traction plus élevée, module de traction plus élevé et meilleure résistance à la rupture) par rapport aux matériaux homogènes et de leur faible densité.

[0007] La classe la plus importante en termes de volume à l'échelle industrielle commerciale est celle des composites à matrices organiques, dans lesquels le matériau de matrice est généralement un polymère. La matrice principale ou phase continue d'un matériau composite polymère est soit un polymère thermoplastique, soit un polymère thermodurcissable.

[0008] Une manière de préparer un matériau composite polymère à base de polymères thermoplastiques est d'utiliser une composition de polymère liquide comprenant un monomère, communément appelée « sirop ». Un tel sirop est utilisé pour être mélangé à une charge minérale ou pour imprégner le matériau de renforcement, par exemple un substrat fibreux, puis polymérisé.

[0009] À la fin de l'utilisation de l'objet ou de l'article comprenant le matériau en mousse et le matériau composite, ledit objet ou article doit être facilement recyclable.

[0010] Il existe un besoin d'une composition qui peut être transformée en une mousse polymère qui peut être recyclée.

[0011] Il existe également un besoin d'un matériau en mousse polymère qui adhère facilement à un matériau composite thermoplastique, notamment un matériau composite (méth)acrylique.

[0012] Il existe également un besoin d'une composition qui peut être transformée en une mousse polymère.

[0013] Il existe également un besoin d'un procédé pour préparer une composition qui peut être transformée en une mousse polymère ayant une réactivité de polymérisation suffisamment lente pour avoir le temps de transférer la composition, par exemple pour remplir une cavité.

[0014] Un autre but de la présente invention est de proposer un procédé pour proposer un procédé de fabrication d'un matériau en mousse polymère qui peut être recyclé et qui adhère au matériau composite thermoplastique.

[0015] Un autre but encore de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'un objet comprenant un matériau composite thermoplastique et un matériau en mousse polymère qui adhère audit matériau composite thermoplastique.

[ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION] Art antérieur

[0016] Le document EP0068439 divulgue un procédé de fabrication d'un objet en polyméthacrylate de méthyle moussé. Le procédé comprend l'utilisation d'un mélange

comprenant du méthacrylate de méthyle, un plastifiant, un agent moussant et un composé pour démarrer la polymérisation.

[0017] Le document WO 2013/056845 concerne un matériau composite comprenant une matrice (méth)acrylique thermoplastique et un matériau de renforcement formé par un matériau fibreux qui peut posséder diverses formes et tailles et peut être d'origine naturelle ou synthétique. La matrice (méth)acrylique thermoplastique peut notamment être obtenue à partir d'une composition liquide visqueuse, appelée « sirop (méth)acrylique liquide », qui comprend des monomères (méth)acryliques, ou des mélanges de monomères (méth)acryliques, et des oligomères ou des polymères dissous dans ces monomères.

[0018] Le document US2018/0079882 divulgue la production de mousses PMMA à pores fins en utilisant un agent de nucléation. Ledit agent de nucléation est ajouté au mélange de monomères avant la polymérisation.

[0019] Le document US2009/0233053 divulgue un noyau époxy avec des microsphères expansibles. Un procédé est divulgué pour la fabrication d'une structure formée, dans laquelle lesdites microsphères expansibles entre d'autres composés sont mélangées avec une résine époxy afin de former une préforme. Ladite préforme est ensuite enveloppée, placée dans un moule et chauffée afin de former une structure.

[0020] Aucun des documents de l'art antérieur cités ne divulgue un sirop (méth)acrylique liquide comprenant un ou plusieurs polymères (méth)acryliques, un ou plusieurs monomères (méth)acryliques et un agent gonflant.

[Brève description de l'invention]

[0021] Étonnamment, il a été observé qu'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

[0022] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :

[0023] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et

[0024] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,

[0025] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,

[0026] (c) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation

[0027] (d) éventuellement entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur ;

[0028] permet de fournir une composition pour la préparation de mousses polymères (méth)acryliques qui possède une bonne adhésion et qui, une fois polymérisée, donne des mousses qui sont recyclables.

[0029] Étonnamment il a également été trouvé qu'une composition (méth)acrylique MC1

comprenant :

- [0030] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0031] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
- [0032] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
- [0033] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,
- [0034] (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
- [0035] (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur ;
- [0036] permet de fournir une composition pour la préparation de mousses polymères (méth)acryliques qui polymérise et mousse à basse température, qui possède une bonne adhésion aux matériaux composites (méth)acryliques et qui, une fois polymérisée, donne des mousses polymères qui sont recyclables.
- [0037] Étonnamment il a également été trouvé qu'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant :
- [0038] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0039] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
- [0040] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
- [0041] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,
- [0042] (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
- [0043] (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur ;
- [0044] peut être utilisée pour la préparation de mousses polymères (méth)acryliques qui possèdent une bonne adhésion aux matériaux composites (méth)acryliques et utilisée pour la préparation de mousses polymères qui sont recyclables.
- [0045] De manière surprenante, il a été trouvé qu'un procédé pour préparer une pièce moulée MP1 comprenant un matériau composite (méth)acrylique MCM1 et une mousse (méth)acrylique MF1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0046] (i) la fourniture d'un matériau composite (méth)acrylique MCM1 comprenant une cavité,
- [0047] (ii) la fourniture de la composition (méth)acrylique MC1 comprenant :
- [0048] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0049] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
- [0050] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères

(méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,

- [0051] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,
- [0052] (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
- [0053] (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur ;
- [0054] (iii) le transfert de la composition (méth)acrylique MC1 dans la cavité du matériau composite (méth)acrylique,
- [0055] (iv) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1
- [0056] donne une pièce moulée qui présente une bonne adhésion entre le matériau composite (méth)acrylique MCM1 et la mousse (méth)acrylique MF1 et une pièce moulée qui peut être recyclée.

Brève description des dessins

- [0057] La figure 1 montre un matériau composite (méth)acrylique MCM1 (20) sous la forme d'un tube court (10) comprenant une cavité (30).
- [0058] La [Fig.1a]) montre une vue de dessus du tube court (10) en matériau composite (méth)acrylique MCM1 (20) comprenant une cavité (30).
- [0059] La [Fig.1b]) montre une vue latérale du tube (10) selon l'axe A-A' de la [Fig.1a]).
- [0060] La [Fig.1c]) montre une vue en perspective du tube court (10) comprenant une cavité (30).
- [0061] La figure 2 montre la pièce moulée MP1 sous la forme d'un tube court (10) comprenant un matériau composite (méth)acrylique MCM1 (20) dont la cavité est remplie de la mousse (méth)acrylique MF1 (40).
- [0062] La [Fig.2a]) montre une vue de dessus, la [Fig.2b]) montre une vue latérale du tube (10) selon l'axe A-A' de la [Fig.2a]) et la [Fig.2c]) montre une vue en perspective.
- [0063] La [Fig.3a] montre une planche de surf (15) en un matériau composite (méth)acrylique MCM1 (20) comprenant une cavité (30), qui n'est pas représentée sur la [Fig.3a].
- [0064] La [Fig.3b] est une vue latérale le long de l'axe A-A' de la [Fig.3a] montrant la cavité (30) qui est formée d'une première partie (20a) et d'une deuxième partie (20b) de matériau composite (méth)acrylique MCM1 (20), assemblées au niveau de la ligne de contact (50).

Description des modes de réalisation

- [0065] Selon un premier aspect, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique MC1, ladite composition comprenant :
- [0066] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0067] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et

- [0068] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
- [0069] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,
- [0070] (c) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
- [0071] (d) éventuellement entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur.
- [0072] Selon un deuxième aspect, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique MC1, ladite composition comprenant :
- [0073] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0074] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
- [0075] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
- [0076] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,
- [0077] (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
- [0078] (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur.
- [0079] Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant les étapes suivantes :
- [0080] (i) la fourniture du composant (a), le sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0081] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
- [0082] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
- [0083] (ii) l'ajout pour 100 parties de (a) du composant (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'un agent gonflant, éventuellement du composant (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation et éventuellement du composant (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur,
- [0084] (iii) le mélange des composants (a) à (b) ou (a) à (d).
- [0085] Selon un quatrième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'une composition (méth)acrylique MC1, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0086] (i) la fourniture du composant (a), le sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
- [0087] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
- [0088] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères

(méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,

[0089] (ii) l'ajout pour 100 parties de (a) du composant (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'un agent gonflant, du composant (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation et du composant (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur,

[0090] (iii) le mélange des composants (a) à (d).

[0091] Selon un cinquième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1 pour préparer une mousse ou un matériau moussé, ladite composition (méth)acrylique MC1 comprenant :

[0092] (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :

[0093] (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et

[0094] (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,

[0095] (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'agent gonflant,

[0096] (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation

[0097] (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur.

[0098] Selon un sixième aspect, la présente invention concerne une mousse (méth)acrylique MF1 préparée par polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.

[0099] Selon un septième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation d'une mousse (méth)acrylique MF1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0100] (i) la fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 selon le premier ou le deuxième aspect,

[0101] (ii) éventuellement, le remplissage ou le versement de la composition (méth)acrylique MC1 dans une cavité (30),

[0102] (iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.

[0103] Selon un huitième aspect, la présente invention concerne une pièce moulée MP1 comprenant un matériau composite (méth)acrylique MCM1 ayant une cavité (30) remplie de la mousse (méth)acrylique MF1.

[0104] Selon un neuvième aspect, la présente invention concerne un procédé de préparation de la pièce moulée MP1 selon le huitième aspect, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

[0105] (i) la fourniture d'un matériau composite (méth)acrylique MCM1 comprenant une cavité (30),

[0106] (ii) la fourniture de la composition (méth)acrylique MC1,

[0107] (iii) le transfert de la composition (méth)acrylique MC1 dans la cavité (30) du

- matériau composite (méth)acrylique MC1,
- [0108] (iv) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.
- [0109] Le terme « monomère (méth)acrylique » couvre à la fois un monomère acrylique et un monomère méthacrylique. De manière similaire, le terme « polymère (méth)acrylique » couvre non seulement un homopolymère acrylique mais également un homopolymère méthacrylique, un copolymère acrylique et un copolymère méthacrylique.
- [0110] Le terme « PMMA », dans le présent contexte, désigne des homo- et copolymères de méthacrylate de méthyle (MMA), pour le copolymère de MMA le rapport en poids de MMA à l'intérieur du PMMA est d'au moins 50 % en poids.
- [0111] Le terme « initiateur », dans le présent contexte, désigne une espèce chimique qui forme un composé ou un composé intermédiaire qui démarre la polymérisation d'un monomère, qui est capable de relier successivement un grand nombre d'autres monomères dans un composé polymérique.
- [0112] 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.
- [0113] Le terme « 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 éventuellement de pression. Ceci s'applique également pour des polymères thermoplastiques légèrement réticulés qui peuvent être thermoformés lorsque chauffés au-dessus de la température de ramollissement.
- [0114] Le terme « cavité », dans le présent contexte, désigne un espace vide à l'intérieur d'un objet solide. L'objet solide peut être par exemple un profilé creux, un tube creux, l'espace entre au moins deux feuilles (plates ou d'une autre forme, avec une distance variable ou constante entre les feuilles) ou tout genre de moule ou type de moule ayant une partie supérieure et une partie inférieure formant toutes deux une cavité.
- [0115] En spécifiant qu'une plage va de x à y dans la présente invention, cela signifie que les limites supérieure et inférieure de cette plage sont incluses, ce qui est équivalent à au moins x et jusqu'à y.
- [0116] 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 de x et moins de y.
- [0117] Le sirop (méth)acrylique liquide (a) de la composition selon l'invention comprend (a₁) un polymère (méth)acrylique P1 et (a₂) un monomère (méth)acrylique M1.
- [0118] Le sirop (méth)acrylique liquide (a) selon la composition (méth)acrylique MC1 de

l'invention comprend entre 1 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique P1 et entre 50 % en poids et 99 % en poids d'un monomère (méth)acrylique M1. Préférentiellement le sirop (méth)acrylique liquide comprend entre 2 % en poids et 50 % en poids d'un polymère (méth)acrylique P1 et entre 50 % en poids et 98 % en poids d'un monomère (méth)acrylique M1, plus préférentiellement entre 2 % en poids et 40 % en poids d'un polymère (méth)acrylique P1 et entre 60 % en poids et 98 % en poids d'un monomère (méth)acrylique M1, encore plus préférentiellement entre 3 % en poids et 40 % en poids d'un polymère (méth)acrylique P1 et entre 60 % en poids et 97 % en poids d'un monomère (méth)acrylique M1, avantageusement entre 3 % en poids et 35 % en poids d'un polymère (méth)acrylique P1 et entre 65 % en poids et 97 % en poids d'un monomère (méth)acrylique M1 et plus avantageusement entre 3 % en poids et 30 % en poids d'un polymère (méth)acrylique P1 et entre 70 % en poids et 97 % en poids d'un monomère (méth)acrylique M1.

[0119] La viscosité dynamique du sirop (méth)acrylique liquide est dans une plage de 10 mPa*s à 10 000 mPa*s, de préférence de 20 mPa*s à 7 000 mPa*s et avantageusement de 20 mPa*s à 5 000 mPa*s et plus avantageusement de 20 mPa*s à 2 000 mPa*s et encore plus avantageusement entre 20 mPa*s et 1 000 mPa*s. La viscosité du sirop peut facilement être mesurée avec un rhéomètre ou un viscosimètre. La viscosité dynamique est mesurée à 25 °C. Si le sirop (méth)acrylique liquide a un comportement newtonien, ce qui signifie qu'il ne présente pas de fluidification sous cisaillement, la viscosité dynamique est indépendante du cisaillement dans un rhéomètre ou de la vitesse du mobile dans un viscosimètre. Si la composition liquide a un comportement non newtonien, ce qui signifie qu'elle présente une fluidification sous cisaillement, la viscosité dynamique est mesurée à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} à 25 °C.

[0120] **En ce qui concerne le sirop (méth)acrylique liquide (a)**, il comprend (a_1) le monomère (méth)acrylique M1 et (a_2) le polymère (méth)acrylique P1. Après polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1, le monomère (méth)acrylique M1 se copolymérise avec le monomère (méth)acrylique M2 et se transforme en un polymère (méth)acrylique P2 comprenant les unités monomériques du monomère (méth)acrylique M1 et d'autres comonomères éventuels.

[0121] Le sirop (méth)acrylique liquide de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut comprendre seulement un polymère (méth)acrylique P1, mais peut comprendre de manière équivalente un mélange de deux, trois polymères (méth)acryliques P1 ou même plus. S'il y a un mélange de différents polymères (méth)acryliques P1, la différence est la composition du polymère (méth)acrylique P1 respectif ou le poids moléculaire du polymère (méth)acrylique P1 respectif ou les deux.

- [0122] Le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 compris dans le sirop (méth)acrylique liquide peut en particulier être choisi parmi :
- [0123] . des poly(acrylate d'alkyle) qui comprennent des homopolymères d'acrylate d'alkyle et des copolymères d'acrylate d'alkyle, et
- [0124] . des poly(méthacrylate d'alkyle) qui comprennent des homopolymères de méthacrylate d'alkyle et des copolymères de méthacrylate d'alkyle.
- [0125] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), étant entendu que, comme indiqué ci-dessus, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) peut désigner un homopolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) ou un copolymère de MMA.
- [0126] En particulier, dans le cas où le sirop (méth)acrylique liquide comprend un mélange de deux poly(méthacrylate de méthyle) P1 ou plus, ce mélange peut être formé en mélangeant au moins deux homopolymères de MMA possédant un poids moléculaire différent, en mélangeant au moins deux copolymères de MMA possédant une composition de monomères identique et un poids moléculaire différent, en mélangeant au moins deux copolymères de MMA possédant une composition de monomères différente ou en mélangeant au moins un homopolymère de MMA et au moins un copolymère de MMA.
- [0127] Selon un premier mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique P1 est choisi parmi un homopolymère de méthacrylate de méthyle et un copolymère de méthacrylate de méthyle et un mélange correspondant, le méthacrylate de méthyle représentant avantageusement au moins 50 % en poids du polymère (méth)acrylique P1 ou de chacun des polymères (méth)acryliques P1.
- [0128] Selon un mode de réalisation de l'invention, le méthacrylate de méthyle représente au moins 55 % en poids du polymère (méth)acrylique P1 ou de chacun des polymères (méth)acryliques P1.
- [0129] Selon un autre mode de réalisation particulier, le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 comprend au moins 70 %, avantageusement au moins 80 %, préférentiellement au moins 90 % et plus préférentiellement au moins 95 % en poids de méthacrylate de méthyle.
- [0130] Lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), il peut comprendre un comonomère contenant au moins une insaturation éthylénique et qui est capable de copolymériser avec le méthacrylate de méthyle. Parmi ces monomères, mention peut être notamment faite des acides acrylique et méthacrylique et des (méth)acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone. Le terme « (méth)acrylates d'alkyle » signifie un ester alkylique d'acide acrylique ou d'acide

méthacrylique. Comme exemples de comonomères, mention peut être faite de l'acrylate de méthyle et du (méth)acrylate d'éthyle, de butyle ou de 2-éthylhexyle.

- [0131] Avantageusement, le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'un acrylate d'alkyle ou d'un méthacrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle contient de 1 à 12 atomes de carbone, avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone et préférentiellement de 1 à 4 atomes de carbone.
- [0132] Selon un premier mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), ce copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 70 % à 99,9 %, avantageusement de 80 % à 99,9 %, préférentiellement de 90 % à 99,9 % et plus préférentiellement de 95 % à 99,9 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,1 % à 30 %, avantageusement de 0,1 % à 20 %, préférentiellement de 0,1 % à 10 % et plus préférentiellement de 0,1 % à 5 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle. Préférentiellement le comonomère ou chaque comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle et l'acrylate d'éthyle.
- [0133] Dans une variante avantageuse du premier mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), le polymère (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle.
- [0134] Dans une variante préférée du premier mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), le polymère (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de méthyle ou d'acrylate d'éthyle.
- [0135] Selon un deuxième mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chacun des polymères (méth)acryliques P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), ce copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) comprend de 50 % à 99,9 %, avantageusement de 52 % à 99,9 %, préférentiellement de 53 % à 99,9 % et plus préférentiellement de 55 % à 99,9 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,1 % à 50 %, avantageusement de 0,1 % à 48 %, préférentiellement de 0,1 % à 47 % et plus préférentiellement de 0,1 % à 45 % en poids d'au moins un monomère contenant au moins une insaturation éthylénique qui peut copolymériser avec le méthacrylate de méthyle. Préférentiellement, le comonomère ou chaque comonomère est choisi parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, le (méth)acrylate de propyle, l'acrylate de butyle et le

méthacrylate de butyle.

- [0136] Le poids moléculaire moyen en poids, noté M_w , du polymère (méth)acrylique P1 ou de chacun des polymères (méth)acryliques P1 et généralement élevé et peut par conséquent être supérieur à 40 000 g/mole, avantageusement supérieur à 45 000 g/mole et préférentiellement supérieur à 50 000 g/mole. Le poids moléculaire moyen en poids peut être mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES).
- [0137] Le polymère (méth)acryliques P1, s'il n'est pas réticulé, a habituellement un indice de fluidité de masse fondue (MFR) selon la norme ISO 1133-2:2011 (230 °C/3,8 kg) compris entre 0,1 g/10 min et 20 g/10 min ou l'indice de fluidité de masse fondue est compris entre 0,2 g/10 min et 18 g/10 min, ou entre 0,3 g/10 min et 16 g/10 min ou entre 0,4 g/10 min et 13 g/10 min.
- [0138] Le sirop (méth)acrylique liquide de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut comprendre seulement un monomère (méth)acrylique M1, mais peut comprendre de manière équivalente un mélange de deux, trois monomères (méth)acryliques M1 ou même plus. Ce serait un monomère méthacrylique M1a, un monomère méthacrylique M1b, des monomères (méth)acryliques M1c etc.
- [0139] Si le sirop (méth)acrylique liquide comprend un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, le monomère (méth)acrylique M1 ou chaque monomère (méth)acrylique M1 comprend seulement une fonction (méth)acrylique par monomère.
- [0140] **En ce qui concerne le monomère (méth)acrylique (M1)**, le monomère est choisi parmi les monomères alkylacryliques, les monomères alkylméthacryliques, les monomères hydroxyalkylacryliques et les monomères hydroxyalkylméthacryliques, et les mélanges de ceux-ci. Les termes « monomère alkylacrylique » ou « monomère alkylméthacrylique » signifient un ester alkylique d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.
- [0141] De préférence, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi les monomères hydroxyalkylacryliques, les monomères hydroxyalkylméthacryliques, les monomères alkylacryliques, les monomères alkylméthacryliques et les mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle contenant de 1 à 22 atomes de carbone linéaires, ramifiés ou cycliques, le groupe alkyle contenant de préférence de 1 à 12 atomes de carbone linéaires, ramifiés ou cycliques.
- [0142] Avantageusement, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hydroxyéthyle et des mélanges de ceux-ci.
- [0143] Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids et préférentiellement au

moins 60 % en poids du monomère (méth)acrylique (M1) est du méthacrylate de méthyle.

- [0144] Selon un premier mode de réalisation plus préféré, au moins 50 % en poids, préférablement au moins 60 % en poids, plus préférablement au moins 70 % en poids, avantageusement au moins 80 % en poids et encore plus avantageusement 90 % en poids du monomère (M1) est un mélange de méthacrylate de méthyle avec éventuellement au moins un autre monomère.
- [0145] Dans une première variante de l'invention, le sirop (méth)acrylique liquide comprend :
- [0146] (a₁) de 3 % en poids à 45 % en poids et préférentiellement de 3 % en poids à 40 % en poids du ou des polymères (méth)acryliques P1, et
- [0147] (a₂) de 55 % en poids à 97 % en poids et préférentiellement de 60 % en poids à 97 % en poids du ou des monomères (méth)acryliques M1.
- [0148] Dans une deuxième variante de l'invention, le sirop (méth)acrylique liquide comprend :
- [0149] (a₁) de 3 % en poids à 25 % en poids et préférentiellement de 4 % en poids à 25 % en poids et plus préférentiellement de 5 % en poids à 25 % en poids et encore plus préférentiellement de 5 % en poids à 24 % en poids du ou des polymères (méth)acryliques P1, et
- [0150] (a₂) de 75 % en poids à 97 % en poids et préférentiellement de 75 % en poids à 96 % en poids et plus préférentiellement de 75 % en poids à 95 % en poids et encore plus préférentiellement de 76 % en poids à 95 % en poids du ou des polymères (méth)acryliques M1.
- [0151] Dans une variante avantageuse, le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 et le monomère (méth)acrylique M1 ou chaque monomère (méth)acrylique M1 du sirop (méth)acrylique liquide comprend au moins un même motif (méth)acrylique, une telle variante rendant possible d'optimiser la solubilité du ou des polymères (méth)acryliques P1 dans le ou les monomères (méth)acryliques M1.
- [0152] Préférentiellement, le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 est choisi parmi un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de méthyle et un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de butyle, le comonomère respectif étant présent à raison d'au plus 45 % en poids dans le copolymère.
- [0153] Préférentiellement, le monomère (méth)acryliques M1 est le méthacrylate de méthyle.
- [0154] Dans une première variante avantageuse, le sirop (méth)acrylique liquide comprend

un polymère (méth)acrylique P1, plutôt qu'un mélange de polymères (méth)acryliques P1.

[0155] Dans une deuxième variante avantageuse, le sirop (méth)acrylique liquide comprend un mélange de deux polymères (méth)acryliques P1.

[0156] Dans une autre variante avantageuse, le sirop (méth)acrylique liquide comprend un monomère (méth)acrylique M1, plutôt qu'un mélange de monomères (méth)acryliques M1.

[0157] Des stabilisants, ou des inhibiteurs de réaction, peuvent également être présents dans le sirop (méth)acrylique liquide pour empêcher la polymérisation spontanée du ou des monomères (méth)acryliques M1.

[0158] Ces stabilisants peuvent notamment être choisis parmi l'hydroquinone (HQ), l'éther monométhyle d'hydroquinone (HQME), le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT), le 2,6-di-tert-butyl-4-méthoxyphénol (Topanol O) et le 2,4-diméthyl-6-tert-butylphénol (Topanol A).

[0159] Ces stabilisants peuvent être présents, dans le sirop (méth)acrylique liquide, dans une proportion ne dépassant pas 5 parties en poids, avantageusement ne dépassant pas 4 parties en poids et préférentiellement dans une proportion comprise entre 0,3 et 3 parties en poids, pour 100 parties en poids de la somme du ou des polymères (méth)acryliques P1 et du ou des monomères (méth)acryliques M1.

[0160] **En ce qui concerne l'agent gonflant**, il peut être choisi parmi un agent gonflant physique, un agent gonflant chimique, des billes expansibles ou des billes pré-expansées.

[0161] Dans un premier mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi un agent gonflant physique.

[0162] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi un agent gonflant chimique.

[0163] Dans un troisième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi des billes expansibles.

[0164] Dans un quatrième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi des billes polymères expansibles.

[0165] Dans un cinquième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi des billes polymères expansibles comprenant une couche externe comprenant des composés inorganiques.

[0166] Dans un sixième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi des billes pré-expansées.

[0167] Dans un septième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi des billes polymères pré-expansées.

[0168] Dans un huitième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi des

billes polymères pré-expansées comprenant une couche externe comprenant des composés inorganiques.

- [0169] Dans un neuvième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi un mélange d'au moins deux des billes quelconques des modes de réalisation précédents.
- [0170] Dans un dixième mode de réalisation préféré, l'agent gonflant est choisi parmi un mélange d'au moins une bille expansible des modes de réalisation précédents et d'au moins une bille pré-expansée des modes de réalisation précédents.
- [0171] Si l'agent gonflant est une bille, il a généralement un diamètre de particule moyen en volume compris entre 1 μm et 500 μm .
- [0172] L'agent gonflant est présent de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids dans la composition (méth)acrylique MC1 pour 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide.
- [0173] De préférence, l'agent gonflant est présent de 1 partie en poids à 25 parties en poids et plus préférentiellement de 1 partie en poids à 20 parties en poids pour 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide.
- [0174] De préférence, l'agent gonflant est présent de 1 partie en poids à 15 parties en poids pour 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide.
- [0175] La composition (méth)acrylique MC1 selon un aspect de l'invention comprend également un initiateur de polymérisation, dont la fonction est d'assurer le démarrage de la polymérisation du monomère (méth)acrylique M1.
- [0176] L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi des peroxydes organiques, des peroxyesters, des peroxyacétals et des composés de type azo.
- [0177] L'initiateur de polymérisation peut notamment être choisi parmi les peroxydes de diacycle, les peroxyesters, les peroxydicarbonates, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals, les hydroperoxydes ou les peroxycétals. .
- [0178] Dans un mode de réalisation, l'initiateur de polymérisation est choisi parmi le peroxyde de benzoyle.
- [0179] Dans un autre mode de réalisation, l'initiateur de polymérisation est choisi parmi le peroxyde de diisobutyryle, le peroxynéodécanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di(3-méthoxybutyle), le peroxynéodécanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxynéoheptanoate de cumyle, le peroxydicarbonate de di-n-propyle, le peroxynéodécanoate de tert-amyle, le peroxydicarbonate de di-sec-butyle, le peroxydicarbonate de diisopropyle, le peroxydicarbonate de di(4-tert-butylcyclohexyle), le peroxydicarbonate de di-(2-éthylhexyle), le peroxynéodécanoate de tert-amyle, le peroxynéodécanoate de tert-butyle, le peroxydicarbonate de di-n-butyle, le peroxydicarbonate de dicétyle, le peroxydicarbonate de dimyristyle, le peroxypivalate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxynéoheptanoate de tert-butyle, le peroxypivalate de tert-amyle, le peroxypivalate de tert-butyle, le peroxyde de di-

(3,5,5-triméthylhexanoyl), le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de didécanoyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)-hexane, le peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-amyle, le peroxyde de di-benzoyle, le peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, le peroxydiéthylacétate de tert-butyle, le peroxyisobutyrate de tert-butyle, le 1,1-di-(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le 1,1-di(tert-amylperoxy)cyclohexane, le 1,1-di-(tert-butylperoxy)-cyclohexane, le peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-amyle, le peroxyacétate de tert-amyle, le peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate, le 2,2-di-(tert-butylperoxy)-butane, le peroxyisopropylcarbonate de tert-butyle, le peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-butyle, le peroxybenzoate de tert-amyle, le peroxyacétate de tert-butyle, le 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate de butyle, le peroxybenzoate de tert-butyle, le peroxyde de di-tert-amyle, le peroxyde de dicumyle, le di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)-hexane, le peroxyde de tert-butylcumyle, le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3, le peroxyde de di-tert-butyle, le 3,6,9-triéthyl-3,6,9-triméthyl-1,4,7-triperoxonane, le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN), le 2,2'-azodi-(2-méthylbutyronitrile), l'azobisobutyramide, le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile), le 1,1'-azodi(hexahydrobenzonitrile) ou le 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque).

- [0180] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut comprendre de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'initiateur de polymérisation.
- [0181] Selon un mode de réalisation particulier, la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention comprend de 0,02 partie en poids à 4 parties en poids et avantageusement 0,03 partie en poids à 3 parties en poids d'initiateur de polymérisation pour 100 parties en poids du sirop (méth)acrylique liquide.
- [0182] Ce qui a juste été décrit pour un initiateur de polymérisation est entièrement transposable à un système d'initiateur, tel qu'un système constitué d'un initiateur de polymérisation et d'un activateur ou accélérateur de polymérisation.
- [0183] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut également effectivement comprendre en outre selon certains aspects un activateur ou accélérateur de polymérisation.
- [0184] Selon un mode de réalisation particulier, la composition (méth)acrylique selon l'invention comprend entre 100 ppm et 10 000 ppm, avantageusement entre 100 ppm et 7 000 ppm et de préférence entre 200 ppm et 5 000 ppm d'activateur ou accélérateur de polymérisation pour 100 parties en poids du sirop (méth)acrylique.
- [0185] La présente invention concerne également un procédé de préparation d'une composition (méth)acrylique MC1.

- [0186] Selon l'invention, ce procédé comprend les étapes suivantes : i) la fourniture des composants a) à b) ou a) à d), ii) l'ajout du ou des composants b) ou b) à d) à a) et ii) le mélange des composants a) à b) ou a) à d).
- [0187] L'étape iii) du procédé de préparation selon l'invention est effectuée par mélange de tous les composants inclus dans la composition (méth)acrylique MC1, en prenant soin de préparer d'abord le sirop (méth)acrylique liquide puis d'introduire, dans ce sirop (méth)acrylique, l'agent gonflant et, le cas échéant, l'activateur ou l'accélérateur de polymérisation, l'initiateur de polymérisation étant introduit en dernier.
- [0188] Ce mélange peut être manuel ou être effectué à l'aide d'un moyen de mélange.
- [0189] Optionnellement, le mélange est effectué par agitation, et pendant une durée comprise entre 1 minute et 6 heures, avantageusement entre 2 minutes et 2 heures, plus avantageusement entre 3 minutes et 1 heure et préférentiellement entre 4 minutes et 1 heure.
- [0190] Le procédé de fabrication selon l'invention est ainsi un procédé qui est particulièrement simple à réaliser et qui peut être aisément réalisé dans les installations actuelles dédiées à la fabrication d'une composition (méth)acrylique.
- [0191] La composition (méth)acrylique MC1 comprenant les composés a) à d) ou a) à e) possède une viscosité entre 50 mPa*s et 10 000 Pa*s à 23 °C.
- [0192] De préférence, la viscosité de la composition (méth)acrylique MC1 comprenant les composés a) à d) ou a) à e) à 23 °C est dans une plage de 50 mPa*s à 100 Pa*s, plus préférentiellement de 50 mPa*s à 50 Pa*s, encore plus préférentiellement de 50 mPa*s à 25 Pa*s, encore plus préférentiellement de 50 mPa*s à 20 Pa*s, encore plus préférentiellement entre 50 mPa*s et 15 Pa*s, avantageusement entre 50 mPa*s et 10 000 mPa*s et plus avantageusement entre 50 mPa*s et 5 000 mPa*s.
- [0193] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut également être utilisée pour préparer une mousse ou un matériau moussé.
- [0194] Un aspect de la présente invention est une mousse (méth)acrylique MF1 préparée par polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.
- [0195] Un autre aspect de l'invention est l'utilisation de la mousse (méth)acrylique MF1 pour remplir une cavité (30).
- [0196] Un autre aspect encore de la présente invention est de préparer une mousse (méth)acrylique MF1.
- [0197] Ledit procédé pour préparer une mousse (méth)acrylique MF1 comprend les étapes suivantes
- i. la fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 telle que définie précédemment,
 - ii. éventuellement le remplissage ou le versement de la composition (méth)acrylique MC1 dans une cavité (30),

- iii. la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.
- [0198] Les différents modes de réalisation de la composition (méth)acrylique fournie MC1 et ses composants respectifs peuvent être combinés en toute combinaison.
- [0199] Dans un premier mode de réalisation préféré du procédé de préparation d'une mousse (méth)acrylique MF1, la composition (méth)acrylique MC1 est remplie ou versée dans une cavité (30). La polymérisation a lieu à l'intérieur de la cavité (30). Le moussage a lieu ou au moins commence pendant l'étape de polymérisation (iii).
- [0200] La polymérisation s'effectue à une température inférieure à 140 °C.
- [0201] La polymérisation a lieu à une température supérieure à 10 °C.
- [0202] La polymérisation commence à une température supérieure à 10 °C et augmente pendant la polymérisation.
- [0203] Cette température pendant la polymérisation est suffisamment élevée pour activer l'agent gonflant. La température pendant la polymérisation peut s'élever à plus de 100 °C ou plus de 80 °C ou plus de 60 °C.
- [0204] La polymérisation et le moussage ont lieu ensemble.
- [0205] Dans un mode de réalisation, le moussage est produit par l'énergie exothermique provenant de la réaction de polymérisation.
- [0206] Dans un deuxième mode de réalisation préféré du procédé de préparation d'une mousse (méth)acrylique MF1, la composition (méth)acrylique MC1 est remplie ou versée dans une cavité (30) formée par un matériau composite thermoplastique. De préférence, la cavité (30) est formée par un matériau composite (méth)acrylique MCM1 (20).
- [0207] La présente invention concerne dans un aspect supplémentaire une pièce moulée MP1 comprenant un matériau composite (méth)acrylique MCM1 ayant une cavité remplie de la mousse (méth)acrylique MF1.
- [0208] Dans un premier mode de réalisation préféré, le matériau composite (méth)acrylique MCM1 est un matériau composite (méth)acrylique renforcé par des fibres.
- [0209] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le matériau composite (méth)acrylique MCM1 est un matériau composite (méth)acrylique renforcé par des particules.
- [0210] Selon un mode de réalisation de l'invention, cette pièce moulée MP1 est obtenue par polymérisation d'une composition (méth)acrylique MC1 dans une cavité de matériau composite (méth)acrylique MCM1.
- [0211] La pièce moulée MP1 selon l'invention peut être utilisée dans de nombreux secteurs et notamment dans l'habitat, l'automobile, le ferroviaire, le sport, l'industrie aéronautique, l'aérospatiale, le secteur photovoltaïque ou éolien, ainsi que dans des applications marines et médicales.
- [0212] À titre d'exemple, les objets ou articles suivants peuvent comprendre une pièce

moulée MP1 : une pale d'éolienne, une planche de surf, un bateau, un récipient sous pression, des tubes, des tuyaux, des profilés.

[Procédés]

- [0213] Le poids moléculaire moyen en poids peut être mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (CES). La colonne de chromatographie est calibrée avec des références de PMMA possédant un poids moléculaire compris entre 402 g/mole et 1 900 000 g/mole. Le poids moléculaire moyen est exprimé en g/mol pour le poids moléculaire en nombre et moyen M_n et M_w respectivement. Pour la mesure, la concentration est de 1 g/L.
- [0214] La viscosité des compositions (méth)acryliques comprenant au moins les composants a1) et a2) est mesurée avec un viscosimètre Brookfield à 23 °C, selon la norme ISO 2555:2018 « Plastiques - Résines à l'état liquide ou sous forme d'émulsions ou de dispersions - Détermination de la viscosité apparente par la méthode du viscosimètre rotatif de type monocylindre ».

Exemples

- [0215] Les composés utilisés pour la préparation des diverses compositions (méth)acryliques sont les suivants :
- [0216] - en tant que polymère (méth)acrylique P1 : un PMMA formé par un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'éthyle, de la société Altuglas sous le nom Altuglas® BS 520B,
- [0217] - en tant que monomère (méth)acrylique M1 : un méthacrylate de méthyle stabilisé avec de l'éther monométhyle d'hydroquinone,
- [0218] - en tant qu'initiateur, le peroxyde de benzoyle (BPO) est utilisé,
- [0219] - en tant qu'accélérateur, la DMPT (N,N-diméthyl-p-toluidine) est utilisée,
- [0220] - en tant qu'agent gonflant : des microsphères Dualite® non expansées de la société Chase.
- [0221] Un sirop S1 est préparé en dissolvant d'abord 20 parties en poids du PMMA (BS520 un copolymère de MMA comprenant de l'acrylate d'éthyle en tant que comonomère) en tant que P1 dans 80 parties en poids de méthacrylate de méthyle en tant que monomère (méth)acrylique M1, qui est stabilisé avec du MEHQ (éther monométhyle d'hydroquinone). Le sirop S1 a une viscosité de 104 m*Pas à 23 °C.
- [0222] Le sirop S1 est utilisé pour préparer la composition des exemples de l'invention et des exemples comparatifs par ajout de composés additionnels.
- [0223] À 100 parties de sirop S1, 5 parties en poids de microsphères non expansées Dualite U011-128D sont ensuite ajoutées en tant qu'agent gonflant.
- [0224] De plus, 3 parties de BPO sont ajoutées.
- [0225] Tableau 1 - compositions préparées en phr sauf indication contraire

[Tableaux1]

	Quantité / [phr]	
	Exemple 1	Exemple comparatif
Sirop S1	100	100
Agent gonflant	5	0
Initiateur	3	3
Accélérateur	1	1

[0226] Les mélanges du tableau 1 sont polymérisés.

[0227] Les résultats suivants sont obtenus tels que résumés dans le tableau 2.

[0228] Tableau 2 - Caractéristiques des compositions polymérisées obtenues

[Tableaux2]

	Quantité / [phr]	
	Exemple 1	Exemple comparatif
Densité	150 kg/m ³	1 200 kg/m ³
Qualité de la mousse	Homogène	Matériau en vrac

[0229] Selon la composition de l'exemple, une mousse homogène est obtenue.

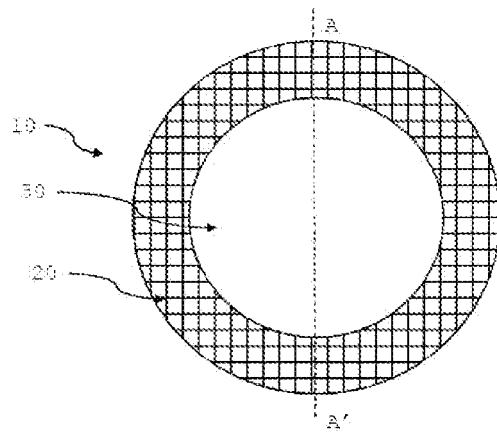
Revendications

- [Revendication 1] Composition (méth)acrylique MC1 comprenant :
- (a) 100 parties en poids d'un sirop (méth)acrylique liquide comprenant :
 - (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
 - (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
 - (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'un agent gonflant,
 - (c) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
 - (d) éventuellement entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur.
- [Revendication 2] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend
- (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation
 - (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur.
- [Revendication 3] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1 comprend un mélange de différents polymères (méth)acryliques P1, la différence étant la composition du polymère (méth)acrylique P1 respectif ou le poids moléculaire du polymère (méth)acrylique P1 respectif ou les deux.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 est choisi parmi un homopolymère de méthacrylate de méthyle et un copolymère de méthacrylate de méthyle et un mélange de ceux-ci, le méthacrylate de méthyle représentant avantageusement au moins 50 % en poids du polymère (méth)acrylique P1 ou de chaque polymère (méth)acrylique P1.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le sirop (méth)acrylique liquide a une viscosité comprise entre 10 m*Pas et 10 000 mPa*s à 25 °C.
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique P1 a un poids moléculaire moyen en poids M_w supérieur à 40 000 g/mol.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, ca-

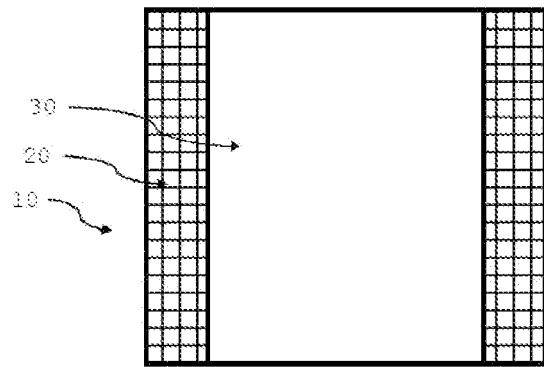
- ractérisée en ce que le polymère (méth)acrylique P1 a un indice de fluidité de masse fondue (MFR) selon la norme ISO 1133-2:2011 (230 °C/3,8 kg) compris entre 0,1 g/10 min et 20 g/10 min.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'agent gonflant est choisi parmi un agent gonflant physique.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'agent gonflant est choisi parmi un agent gonflant chimique.
- [Revendication 10] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'agent gonflant est choisi parmi des billes expansibles.
- [Revendication 11] Procédé pour préparer la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, comprenant les étapes suivantes
 (i) la fourniture du composant (a), le sirop (méth)acrylique liquide comprenant
 (a₁) de 1 % en poids à 50 % en poids d'un ou plusieurs polymères (méth)acryliques P1, et
 (a₂) de 50 % en poids à 99 % en poids d'un ou plusieurs monomères (méth)acryliques M1, chaque monomère M1 comprenant seulement une fonction (méth)acrylique par monomère,
 (ii) l'ajout pour 100 parties de (a) du composant (b) de 0,5 partie en poids à 25 parties en poids d'un agent gonflant, éventuellement du composant (c) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation et éventuellement du composant (d) entre 100 ppm et 10 000 ppm d'un accélérateur
 (iii) le mélange des composants (a) à (b) ou (a) à (d).
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le mélange est effectué par agitation, et pendant une durée comprise entre 1 minute et 6 heures.
- [Revendication 13] Utilisation de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 pour préparer une mousse ou un matériau moussé.
- [Revendication 14] Mousse (méth)acrylique MF1 préparée par polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- [Revendication 15] Procédé de préparation d'une mousse (méth)acrylique MF1 comprenant les étapes suivantes

- (i) la fourniture d'une composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
 - (ii) éventuellement, le remplissage ou le versement de la composition (méth)acrylique MC1 dans une cavité,
 - (iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.
- [Revendication 16] Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la cavité est formée par un matériau composite (méth)acrylique MCM1.
- [Revendication 17] Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que, dans l'étape de polymérisation, la température est inférieure à 140 °C.
- [Revendication 18] Utilisation de la mousse (méth)acrylique MF1 selon la revendication 14 pour remplir une cavité.
- [Revendication 19] Pièce moulée MP1 comprenant un matériau composite (méth)acrylique MCM1 ayant une cavité remplie de la mousse (méth)acrylique MF1 selon la revendication 14.
- [Revendication 20] Procédé de préparation de la pièce moulée MP1 selon la revendication 19, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- (i) la fourniture d'un matériau composite (méth)acrylique MCM1 comprenant une cavité,
 - (ii) la fourniture de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 10,
 - (iii) le transfert de la composition (méth)acrylique MC1 dans la cavité du matériau composite (méth)acrylique MCM1,
 - (iv) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.
- [Revendication 21] Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le matériau composite (méth)acrylique MCM1 est un matériau composite (méth)acrylique renforcé par des fibres.
- [Revendication 22] Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que le matériau composite (méth)acrylique MCM1 est un matériau composite (méth)acrylique renforcé par des particules.
- [Revendication 23] Objet comprenant la pièce moulée MP1 selon la revendication 19.
- [Revendication 24] Objet selon la revendication 23 choisi parmi une pale d'éolienne, une planche de surf, un bateau, un récipient sous pression, des tubes, des tuyaux ou des profilés.
- [Revendication 25] Article comprenant le matériau composite (méth)acrylique MCM1 et la mousse (méth)acrylique MF1 selon la revendication 19.

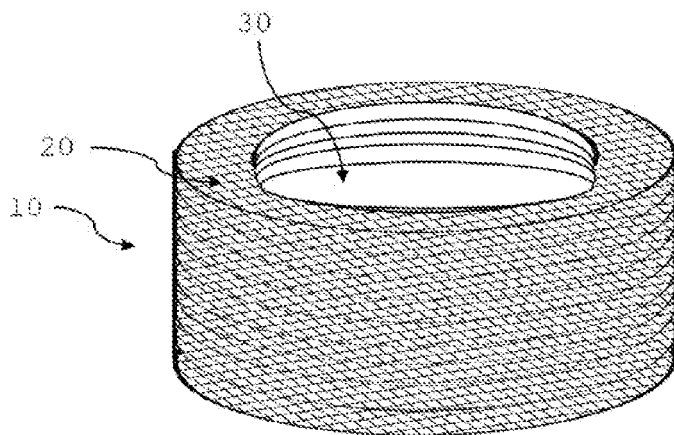
[Fig. 1a]



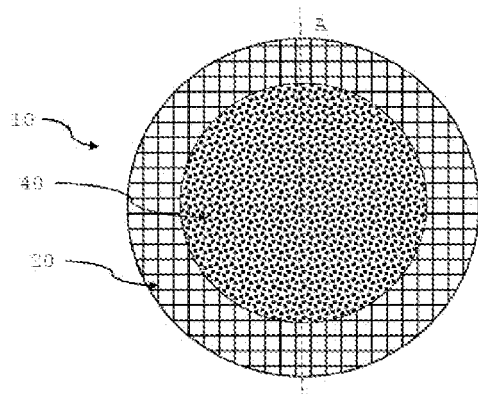
[Fig. 1b]



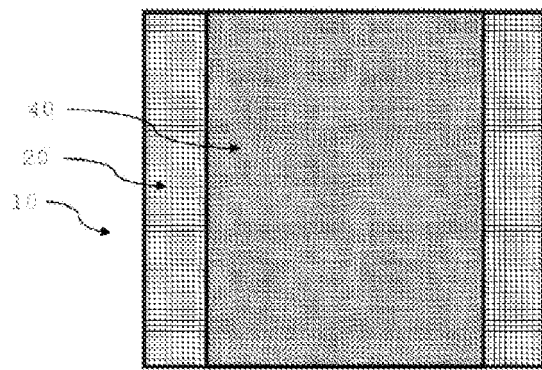
[Fig. 1c]



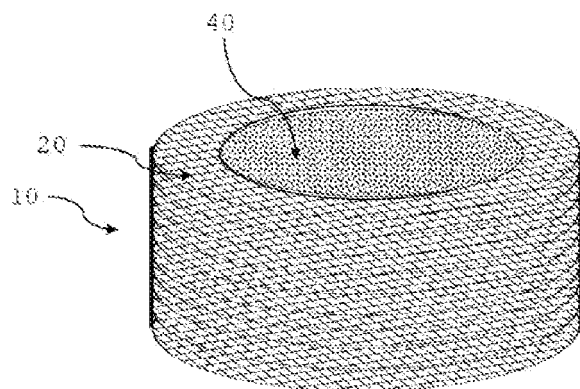
[Fig. 2a]



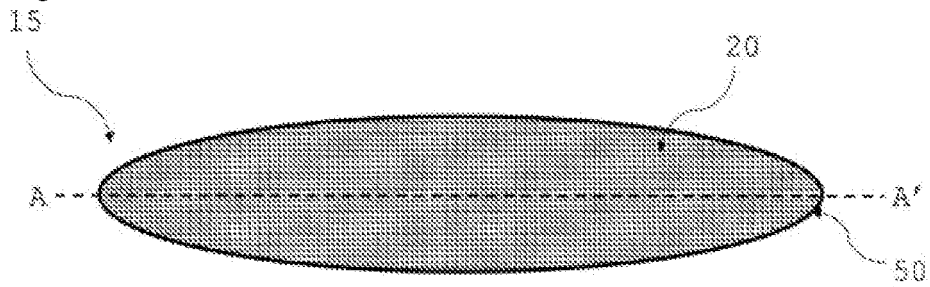
[Fig. 2b]



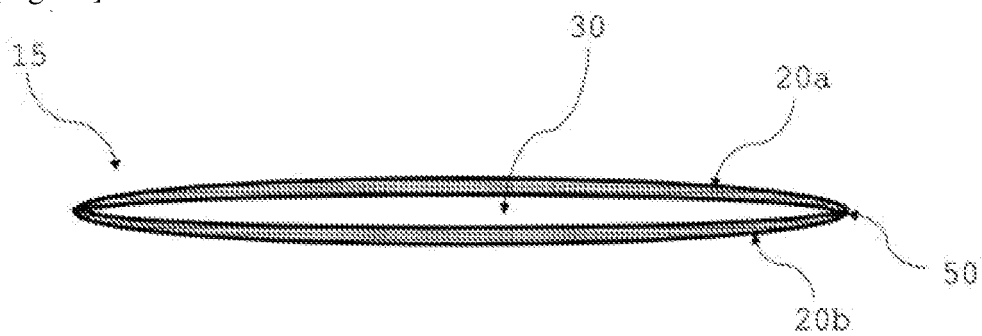
[Fig. 2c]



[Fig. 3a]



[Fig. 3b]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 913876

FR 2211086

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	US 2020/385564 A1 (WANG JIN-HAN [US] ET AL) 10 décembre 2020 (2020-12-10)	1-7, 9-18	C08L33/12 C08J9/04 C08K3/013 B29C70/66 C08F2/44 C08F265/06
Y	* alinéas [0096] - [0099]; exemples 1-3 *	8	
A	* alinéas [0027] - [0028], [0031] - [0068] *	19-25	
	* alinéas [0082] - [0086], [0088] - [0090], [0094] *		

X	US 6 664 314 B1 (HAJEK ANDREAS [DE] ET AL) 16 décembre 2003 (2003-12-16)	1, 4, 6, 10-15, 17	C08J C08F
	* exemple 4 *		

Y	US 3 383 339 A (ERICH BADER ET AL) 14 mai 1968 (1968-05-14)	8	
A	* colonne 47, lignes 1-13; exemples 1-4 *	19-25	

Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mai 2023		Mayer, Anne	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2211086 FA 913876**

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 **25-05-2023**
 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
US 2020385564 A1	10-12-2020	BR 112020010880 A2		10-11-2020
		CA 3083524 A1		06-06-2019
		CN 111566154 A		21-08-2020
		EP 3717554 A1		07-10-2020
		JP 2021504549 A		15-02-2021
		KR 20200085910 A		15-07-2020
		US 2020385564 A1		10-12-2020
		WO 2019108721 A1		06-06-2019

US 6664314 B1	16-12-2003	AT 218597 T		15-06-2002
		CA 2323679 A1		23-09-1999
		DE 19812123 A1		30-09-1999
		DK 1082385 T3		09-09-2002
		EP 1082385 A1		14-03-2001
		ES 2178398 T3		16-12-2002
		PT 1082385 E		31-10-2002
		US 6664314 B1		16-12-2003
WO 9947594 A1		23-09-1999		

US 3383339 A	14-05-1968	CH 456959 A		31-05-1968
		CH 478850 A		30-09-1969
		DE 1212301 B		10-03-1966
		DE 1495479 A1		18-09-1969
		GB 1062325 A		22-03-1967
		SE 312435 B		14-07-1969
		SE 312436 B		14-07-1969
		US 3383339 A		14-05-1968
US 3383448 A		14-05-1968		
