

⑫

**BREVET D'INVENTION**

**B1**

⑤④ COMPOSITION D'ADHESIF (METH)ACRYLIQUE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION.

⑫② Date de dépôt : 12.07.17.

⑫③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 18.01.19 Bulletin 19/03.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 31.07.20 Bulletin 20/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

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

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : BANDPAY & GREUTER.



Composition d'adhésif (méth)acrylique, son procédé de préparation  
et son utilisation

**[Domaine de l'invention]**

- 5   **[001]** La présente invention concerne une composition adaptée en tant  
que composition d'adhésif (méth)acrylique comprenant un polymère à  
étapes multiples sous la forme de particules de polymère et un  
polymère (méth)acrylique, son procédé de préparation et son  
utilisation.
- 10   **[002]** En particulier, la présente invention concerne une composition  
d'adhésif (méth)acrylique structural comprenant un polymère à étapes  
multiples, sous la forme de particules de polymère, préparé par un  
procédé à étapes multiples et un polymère (méth)acrylique, son  
procédé de préparation et son utilisation.
- 15   **[003]** Plus particulièrement la présente invention concerne une  
composition d'adhésif (méth)acrylique structural préparée à partir  
d'une composition à deux parties comprenant un polymère à étapes  
multiples, sous la forme de particules de polymère, préparé par un  
procédé à étapes multiples et un polymère (méth)acrylique, son  
20   procédé de préparation et son utilisation.

**[Problème technique]**

- [004]** Les adhésifs structuraux sont des matériaux ayant une  
résistance et des performances élevées. Leur fonction est la  
25   fonction primaire de maintenir des structures conjointement et  
d'être capables de résister à des charges élevées.

- [005]** Les adhésifs acryliques therm durcissables sont des systèmes  
élastomérique renforcés qui durcissent rapidement à température  
ambiante pour produire un adhésif structural réticulé adapté pour  
30   fixer des métaux, des matières plastiques techniques, des composites  
et de nombreux autres substrats avec une préparation de surface  
minimale. Les deux matériaux devant être fixés peuvent être de  
natures différentes.

- [006]** Ils présentent une résistance au cisaillement et au décollement  
35   par traction, une résistance chimique et une résistance aux chocs  
élevées. Ces formulations utilisent généralement l'ajout de  
polymères de type cœur-écorce, séquencés et greffés, qui peuvent

gonfler en taille dans la formulation d'adhésif mais ne se dissolvent pas. Ces additifs confèrent en outre des propriétés d'étalement et d'écoulement améliorées à l'adhésif.

**[007]** Le polymère de type cœur-écorce doit être distribué de façon homogène dans l'ensemble de l'adhésif afin de garantir des performances de résistance aux chocs satisfaisantes de l'adhésif. Cette distribution homogène n'est pas aisément obtenue avec tous les types de modificateurs de résistance aux chocs de type cœur-écorce.

**[008]** De plus, l'allongement à la rupture est relativement faible pour des adhésifs structuraux acryliques standard.

**[009]** L'adhérence de tels adhésifs structuraux acryliques devrait également être augmentée.

**[010]** L'objectif de la présente invention est de proposer une composition de polymère à étapes multiples qui est rapidement et aisément dispersée dans des résines liquides et/ou réactives adaptées pour des compositions d'adhésif (méth)acrylique.

**[011]** Un objectif de la présente invention est en outre de proposer une composition de polymère à étapes multiples qui est aisément dispersible dans des résines liquides et/ou réactives sous la forme d'une poudre de polymère adaptée pour des compositions d'adhésif (méth)acrylique.

**[012]** Un objectif additionnel de la présente invention est de proposer une composition de polymère d'adhésif structural qui présente un bon compromis entre une bonne résistance à la traction et un allongement à la rupture élevé.

**[013]** Un objectif additionnel de la présente invention est de proposer une composition de polymère d'adhésif structural qui présente des performances de résistance aux chocs satisfaisantes et une résistance à la traction élevée, tout en ayant simultanément une adhérence augmentée telle que mesurée par la résistance au cisaillement (essai de cisaillement avec recouvrement).

[014] Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé de préparation d'une composition de polymère d'adhésif structural qui comprend un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce, qui est aisément dispersible dans des résines liquides et/ou réactives.

[015] Un autre objectif de la présente invention est l'utilisation d'une composition de polymère liquide comprenant un polymère à étapes multiples ayant une structure de type cœur-écorce, avec une distribution homogène du polymère à étapes multiples pour préparer un adhésif (méth)acrylique structural.

#### **[CONTEXTE DE L'INVENTION]**

##### **Art antérieur**

[016] Le document WO2013/126377 décrit un adhésif acrylique structural. L'adhésif peut comprendre des agents renforçateurs.

[017] Le document WO02/076620 décrit une composition d'adhésif (méth)acrylique facile à préparer. La composition comprend des modificateurs de résistance aux chocs de type cœur-écorce qui sont dispersés afin d'assurer une résistance aux chocs élevée.

[018] Le document WO2013/0252978 décrit une composition pour un adhésif structural. La composition est à base d'acrylates et de méthacrylates et comprend en outre des copolymères séquencés élastomères et des particules de polymère élastomère.

[019] Le document US2012/0302695 décrit des compositions d'adhésif à base de méthacrylate comprenant des modificateurs de résistance aux chocs de type cœur-écorce.

[020] Aucun des documents de l'art antérieur ne décrit une composition d'adhésif (méth)acrylique comprenant un polymère à étapes multiples sous la forme de particules de polymère combiné avec un polymère (méth)acrylique ayant un poids moléculaire spécifique.

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

[021] De manière inattendue il a été découvert qu'une composition comprenant

- a) une composition de première partie (P1) comprenant
  - a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
  - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,
  - a3) un polymère (C1),

et

- b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant

- b1) un amorceur de polymérisation,

caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol, est adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique.

**[022]** De manière inattendue il a été découvert qu'une composition comprenant

- a) une composition de première partie (P1) comprenant

- a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
  - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,
  - a3) un polymère (C1),

et

- b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant

- b1) un amorceur de polymérisation,

caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol, produit une composition d'adhésif (méth)acrylique ayant un allongement à la rupture et une adhérence de résistance au cisaillement augmentés.

**[023]** De manière inattendue il a également été découvert qu'un procédé de fabrication de la composition de polymère adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique comprenant les étapes de

- (a) fourniture d'une composition de première partie (P1) comprenant

- a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
  - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,
  - a3) un polymère (C1),

- (b) fourniture d'une composition de deuxième partie (P2) comprenant

b1) un amorceur de polymérisation

(c) polymérisation du le mélange de (P1) et (P2)

caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol, produit une composition d'adhésif (méth)acrylique ayant un allongement à la rupture et une adhérence de résistance au cisaillement augmentés.

[024] De manière inattendue il a également été découvert qu'une composition de polymère comprenant

a) une composition de première partie (P1) comprenant

a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),

a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,

a3) un polymère (C1),

et

b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant

b1) un amorceur de polymérisation,

caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol, peut être utilisée pour une composition d'adhésif (méth)acrylique ayant un allongement à la rupture et une adhérence de résistance au cisaillement augmentés.

#### **[Description détaillée de l'invention]**

[025] Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition adaptée en tant que composition d'acide (méth)acrylique comprenant

a) une composition de première partie (P1) comprenant

a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),

a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,

a3) un polymère (C1),

et

b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant

b1) un amorceur de polymérisation,

caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.

**[026]** Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication de la composition de polymère adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique comprenant les étapes de

- 5       (a) fourniture d'une composition de première partie (P1) comprenant
  - a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
  - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,
  - 10       a3) un polymère (C1),
- (b) fourniture d'une composition de deuxième partie (P2) comprenant
  - b1) un amorceur de polymérisation
  - (c) polymérisation du mélange de (P1) et (P2)
- 15 caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.

**[027]** Dans un troisième aspect, la présente invention concerne une composition de polymère d'adhésif structural comprenant

- 20       a) une composition de première partie (P1) comprenant
  - a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
  - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,
  - 25       a3) un polymère (C1),
- et
- b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant
  - b1) un amorceur de polymérisation,
- caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.

**[028]** Dans un quatrième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'une composition de polymère comprenant

- a) une composition de première partie (P1) comprenant
  - a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
  - 35       a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce,
  - a3) un polymère (C1),

et

b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant

b1) un amorceur de polymérisation,

en tant qu'adhésif structural.

5

**[029]** Le terme « poudre de polymère », dans le présent contexte, désigne un polymère comprenant des grains de poudre de l'ordre d'au moins 1 µm obtenus par agglomération de particules primaires comprenant un polymère de l'ordre du nanomètre.

10 **[030]** Le terme « particule primaire », dans le présent contexte, désigne une particule comprenant un polymère sphérique de l'ordre du nanomètre. De préférence, la particule primaire a une taille de particule moyenne en poids comprise entre 50 nm et 500 nm.

15 **[031]** Le terme « taille de particule », dans le présent contexte, désigne le diamètre moyen en volume d'une particule considérée comme étant sphérique.

20 **[032]** 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 application de chaleur et de pression.

**[033]** Le terme « polymère thermodurcissable », dans le présent contexte, désigne un polymère qui se transforme de façon irréversible en réseau polymère, non fusible et insoluble après durcissement.

25 **[034]** Le terme « copolymère », dans le présent contexte, signifie que le polymère est constitué d'au moins deux monomères différents.

30 **[035]** « 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, avec au moins deux étapes qui sont  
35 différentes en termes de composition.

**[036]** Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne tous les types de monomères acryliques et méthacryliques.



[037] 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.

[038] Le terme « sec », dans le présent contexte, signifie que le rapport d'eau résiduelle est inférieur à 1,5 % en poids et, de préférence, inférieur à 1 % en poids.

[039] En spécifiant qu'une plage est 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.

[040] En spécifiant qu'une plage est entre x à y dans la présente invention, cela signifie que les limites supérieure et inférieure de cette plage sont exclues, ce qui est équivalent à plus de x et moins de y.

**[041] En ce qui concerne la composition de polymère selon l'invention,** celle-ci est une composition d'adhésif acrylique à deux parties qui comprend une composition de première partie (P1) et une composition de deuxième partie (P2).

[042] La première partie (P1) comprend au moins les composants suivants : a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1), a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce et a3) un polymère (C1).

[043] Le monomère (méth)acrylique(s) (M1) peut représenter au moins 20 % en poids de la somme de l'ensemble des composants de la composition de première partie (P1). Le monomère (méth)acrylique(s) (M1) peut représenter au plus 75 % en poids de la somme de l'ensemble des composants de la composition de première partie (P1).

[044] Le polymère à étapes multiples (MP1) peut représenter au moins 5 % en poids de la somme de l'ensemble des composants de la composition de première partie (P1). Le polymère à étapes multiples (MP1) peut représenter au plus 75 % en poids de la somme de l'ensemble des composants de la composition de première partie (P1).

**[045]** Dans un mode de réalisation, le(s) polymère(s) à étapes multiples (MP1) représente(nt) de 10 % en poids à 20 % en poids, de préférence de 12 % en poids à 20 % en poids, plus préférablement de 13 % en poids à 18 % en poids, avantageusement de 15 % en poids à 18 % en poids de la somme de l'ensemble des composants de la composition de première partie (P1).

**[046]** Le polymère (C1) peut représenter au moins 1 % en poids de la somme de l'ensemble des composants de la composition de première partie (P1).

**[047]** De plus, la composition de première partie (P1) peut facultativement comprendre un ou plusieurs composés additionnels, en particulier choisis dans le groupe constitué de :

- au moins un monomère (M2) différent du monomère (méth)acrylique (M1) tel que défini ci-dessus ;
- un agent de flexibilité ;
- un accélérateur de polymérisation ;
- un promoteur d'adhérence ;
- une charge ;
- un modificateur de rhéologie ;
- et leurs mélanges.

**[048]** La composition de deuxième partie (P2) comprend au moins b1) un amorceur de polymérisation.

**[049]** De plus, la composition de deuxième partie (P2) peut facultativement comprendre un ou plusieurs composés additionnels, en particulier choisis dans le groupe constitué de :

- un monomère (méth)acrylique (M3) ;
- un diluant(diluant non réactif ou diluant réactif) ;
- un plastifiant ;
- un promoteur d'adhérence ;
- un modificateur de rhéologie ;
- une charge ;
- et leurs mélanges.

[050] En ce qui concerne le monomère (méth)acrylique (M1) selon l'invention, celui-ci peut être choisi parmi un monomère méthacrylique ou un monomère acrylique ou un mélange de ceux-ci.

[051] Le monomère (méth)acrylique (M1) est, de préférence, choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères d'ester acrylique, des monomères d'ester méthacrylique et des mélanges de ceux-ci.

[052] De préférence, le monomère (méth)acrylique (M1) est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des monomères alkylacryliques, des monomères alkylméthacryliques et des mélanges de ceux-ci, le groupe alkyle ayant de 1 à 22 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques ; le groupe alkyle ayant de préférence 1 à 12 carbones, linéaires, ramifiés ou cycliques.

[053] 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'acide méthacrylique, l'acide acrylique, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'iso-butyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'allyle, le méthacrylate d'allyle, l'acrylate de n-propyle, le méthacrylate de n-propyle, l'acrylate de n-hexyle, le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate de n-dodécyle, le méthacrylate de n-dodécyle, l'acrylate de tridécyle, le méthacrylate de tridécyle et des mélanges de ceux-ci.

[054] Par exemple, il peut être mentionné SR 286 et SR 489, commercialisés par SARTOMER :

SR286



SR489



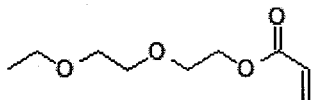
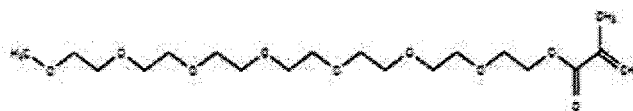
**[055]** Dans un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids, de préférence au moins 60 % en poids, du monomère (méth)acrylique (M1) est du méthacrylate de méthyle.

**[056]** Le(s) monomère(s) (méth)acrylique(s) (M2) est (sont) différent(s) du monomère (méth)acrylique (M1).

**[057]** Le monomère (méth)acrylique (M2) peut être choisi parmi des monomères d'ester acrylique ou des monomères d'ester méthacrylique qui comportent au moins un atome qui n'est pas un carbone ou hydrogène dans le groupe de la partie d'alcool de l'ester (sans prendre en compte les atomes du groupe ester lui-même). De préférence, l'atome est un oxygène. Un exemple est le méthacrylate d'hydroxyéthyle ou des chaînes de polyéther comprenant des monomères acryliques.

**[058]** Les monomères (méth)acryliques (M2) sont, par exemple, choisis dans le groupe constitué des : acrylate de 2-hydroxyéthyle, méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, acrylate de 2- et 3-hydroxypropyle, méthacrylate de 2- et 3-hydroxypropyle, acrylate de 2-méthoxyéthyle, méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, acrylate de 2-éthoxyéthyle, méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, acrylate de 2- ou 3-éthoxypropyle, méthacrylate de 2- ou 3-éthoxypropyle, acrylate de 2 (2-éthoxyéthoxy)éthyle, méthacrylate de méthoxy-polyéthylène glycol (comprenant de préférence 2 à 8 motifs (EO) de répétition), acrylate de méthoxy-polyéthylène glycol (comprenant de préférence 2 à 8 motifs (EO) de répétition), méthacrylate de polyéthylène glycol (comprenant de préférence 2 à 8 motifs (EO) de répétition), acrylate de polyéthylène glycol (comprenant de préférence 2 à 8 motifs (EO) de répétition), méthacrylate de polypropylène glycol (comprenant de préférence 2 à 8 motifs (EO) de répétition), acrylate de polypropylène glycol (comprenant de préférence 2 à 8 motifs (EO) de répétition), et des mélanges de ceux-ci.

**[059]** Il peut être mentionné, par exemple, SR 550 et SR 256 commercialisés par SARTOMER :



5

(méth)acrylique (M3) est le méthacrylate de méthyle.

10

15

20

30

deux groupes fonctionnels isocyanate avec un composant (méth)acrylate contenant au moins un groupe fonctionnel (méth)acrylate et au moins un groupe (tel que, par exemple, hydroxyle ou amino) réactif avec le groupe fonctionnel isocyanate. Des détails sur l'oligomère de (méth)acrylate d'uréthane peuvent être trouvés, par exemple, dans US2012/0302695. Il peut être mentionné, par exemple, CN 965, CN 981, CN 9400, CN966H90 commercialisés par SARTOMER.

10

**[066] En ce qui concerne l'accélérateur de polymérisation selon l'invention,** celui-ci peut être choisi parmi ceux connus de l'homme du métier dans les industries des revêtements ou des adhésifs. Il peut être mentionné, par exemple, des amines tertiaires telles que la N,N-diméthyl-p-toluidine (DMPT), la N,N-dihydroxyéthyl-p-toluidine (DHEPT), des catalyseurs à métal de transition solubles en milieu organique ou des mélanges de ceux-ci.

15

**[067] En ce qui concerne le promoteur d'adhérence selon l'invention,** celui-ci peut être choisi parmi ceux connus de l'homme du métier dans les industries des revêtements ou des adhésifs. Il peut être mentionné, par exemple, l'aminosilane, le métacryloylsilane, des phosphates, l'ester de phosphate méthacrylé, le silane époxydé.

20

**[068] En ce qui concerne le modificateur de rhéologie selon l'invention,** celui-ci peut être choisi parmi ceux connus de l'homme du métier dans les industries des revêtements ou des adhésifs. Il peut être mentionné, par exemple, la silice (en particulier la silice pyrogénée), une cire d'amide micronisée (telle que, par exemple, la série CRAYVALLAC commercialisée par Arkema).

25

30

**[069] En ce qui concerne l'amorceur selon l'invention,** celui-ci peut être choisi parmi ceux connus de l'homme du métier dans les industries des revêtements ou des adhésifs. Il peut être mentionné, par exemple, des peroxydes ou des hydroperoxydes (tels que, par exemple, des diacylperoxydes, des dialkylperoxydes), des

35

peroxyesters, des peroxyacétals, des composés azoïques, et des mélanges de ceux-ci.

[070] L'amorceur pour le démarrage de la polymérisation peut être choisi parmi le carbonate d'isopropyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de caproyle, le peroxyde de dicumyle, le perbenzoate de tert-butyle, le per(2-éthylhexanoate) de tert-butyle, l'hydroperoxyde de cumyle, le 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, le peroxyisobutyrate de tert-butyle, le peracétate de tert-butyle, le perpivalate de tert-butyle, le perpivalate d'amyne, le peroctoate de tert-butyle, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), l'azobisisobutyramide, le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) ou le 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque). L'utilisation d'un mélange d'amorceurs radicalaires choisis dans la liste ci-dessus ne sortirait pas de la portée de l'invention.

[071] Il apparaîtra à l'homme du métier l'accélérateur de polymérisation à utiliser compte tenu de l'amorceur choisi.

[072] Dans un premier mode de réalisation préféré, l'amorceur est le peroxyde de benzoyle ou un peroxyde de dibenzoyl.

[073] En ce qui concerne le diluant selon l'invention, celui-ci peut être choisi parmi des résines époxy liquides.

[074] En ce qui concerne le plastifiant selon l'invention, celui-ci peut être choisi parmi ceux connus de l'homme du métier dans les industries des revêtements ou des adhésifs. Il peut être mentionné, par exemple, des plastifiants à base de phtalate, d'ester de polyol (tel que, par exemple, le tétravalénate de pentaérythritol, commercialisé par Perstop, d'huile époxydée, et des mélanges de ceux-ci.

[075] Le polymère à étapes multiples (MP1) de la composition selon l'invention peut avoir au moins deux étapes qui sont différentes en termes de composition de polymère.

[076] Le polymère à étapes multiples (MP1) est, de préférence sous forme de particules de polymère considérées comme des particules sphériques. Ces particules sont également appelées particules de

type cœur-écorce. La première étape forme le cœur, la deuxième ou l'ensemble des étapes suivantes, les écorces respectives. Un tel polymère à étapes multiples, qui est également appelé particule de type cœur-écorce, est préféré.

5 **[077] Les particules selon l'invention**, qui sont les particules primaires, peuvent avoir une taille de particule moyenne en poids comprise entre 15 nm et 900 nm. De préférence, la taille de particule moyenne en poids du polymère est comprise entre 20 nm et 800 nm, plus préférentiellement entre 25 nm et 600 nm, encore plus  
10 préférentiellement entre 30 nm et 550 nm, à nouveau, encore plus préférentiellement 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 de polymère primaires peuvent être agglomérées pour obtenir une poudre de  
15 polymère.

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

25 **[079]** De préférence, 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.

**[080]** Une autre étape peut également être présente avant l'étape (A),  
30 de sorte que l'étape (A) serait également une enveloppe.

**[081]** Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de  
35 l'acrylate d'alkyle et l'étape (A) est la couche intérieure de la particule de polymère ayant la structure multicouche. En d'autres



termes, l'étape (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère.

[082] **En ce qui concerne le polymère (A1) du premier mode de réalisation**, celui-ci est un polymère (méth)acrylique comprenant au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de monomères acryliques. De préférence, 60 % en poids et, plus préférablement, 70 % en poids du polymère (A1) sont des monomères acryliques.

[083] Le comonomère (méth)acrylique dans le polymère (A1) peut comprendre des monomères choisis parmi des (acrylates d'alkyle en C1 à C18 ou des mélanges de ceux-ci. Plus préférablement, le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères de monomères alkylacryliques en C2 à C12 ou des mélanges de ceux-ci. Encore plus préférablement, le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères de monomères alkylacryliques en C2 à C8 ou des mélanges de ceux-ci.

[084] Le polymère (A1) peut comprendre un comonomère ou des comonomères qui sont copolymérisables avec le monomère acrylique, dans la mesure où le polymère (A1) a une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C.

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

[086] De manière préférée entre toutes, 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 leurs mélanges, à condition que le polymère (A1) ait une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C.

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

[088] Plus préférablement, la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère (A1) comprenant au moins 70 % en poids de motifs polymères provenant de l'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 encore plus avantageusement entre -70 °C et -20 °C.

[089] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et l'étape (A) est la couche intérieure de la particule de polymère ayant la structure multicouche. En d'autres termes, l'étape (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère.

[090] À titre d'exemple, en tant que 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 avec au plus 98 % en poids d'un monomère vinylique et des copolymères de butadiène avec au plus 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, le cœur est un homopolymère de butadiène.

[091] Plus préférablement la température de transition vitreuse Tg du polymère (A1) comprenant au moins 50 % en poids de motifs polymères 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 de manière préférée entre toutes entre -70 °C et -20 °C.

[092] Dans un troisième mode de réalisation préféré, le polymère (A1) est un polymère à base de caoutchouc silicone. Le caoutchouc silicone est, par exemple, un polydiméthylsiloxane. Plus préférablement, la température de transition vitreuse Tg du polymère (A1) du deuxième mode de réalisation est comprise entre -150 °C et 0 °C, encore plus préférablement entre -145 °C et -5 °C, avantageusement entre -140 °C et -15 °C et, plus avantageusement, entre -135 °C et -25 °C.

[093] **En ce qui concerne le polymère (B1)**, il peut être mentionné, par exemple, des homopolymères et des copolymères comprenant des

monomères avec des doubles liaisons et/ou des monomères vinyliques. De préférence, le polymère (B1) est un polymère (méth)acrylique.

**[094]** De préférence, le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12.

5 Encore plus préféablement, le polymère (B1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

**[095]** De manière préférée entre toutes 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 de ceux-ci, à condition que le polymère (B1) ait une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C.

**[096]** Avantageusement, le polymère (B1) comprend au moins 70 % en poids de motifs de monomère provenant du méthacrylate de méthyle.

**[097]** De préférence, la température de transition vitreuse Tg 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 20 150 °C et plus avantageusement entre 100 °C et 150 °C.

**[098]** De préférence, le polymère (B1) est greffé sur le polymère préparé dans l'étape précédente.

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

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

**[0100]** En ce qui concerne le polymère (C1), celui-ci peut être un copolymère comprenant un ou plusieurs 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. De manière avantageusement préférable, le polymère (C1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

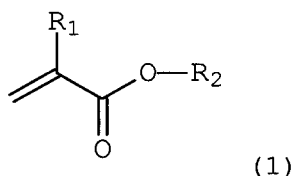
**[0101]** De préférence, la température de transition vitreuse Tg du polymère (C1) est comprise entre 30 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (C1) est plus préférablement comprise entre 40 °C et 150 °C, avantageusement entre 45 °C et 150 °C et plus avantageusement entre 50 °C et 150 °C.

**[0102]** De préférence, le polymère (C1) n'est pas réticulé.

**[0103]** De préférence, le polymère (C1) n'est pas greffé sur l'un quelconque des polymères (A1) ou (B1).

**[0104]** Dans un mode de réalisation, le polymère (C1) comprend en outre un comonomère fonctionnel.

**[0105]** Le comonomère fonctionnel a la formule (1)



**[0106]** dans laquelle R<sub>1</sub> est choisi parmi H ou CH<sub>3</sub> et R<sub>2</sub> est H ou un radical aliphatique ou aromatique ayant au moins un atome qui n'est pas C ou H.

**[0107]** De préférence, le monomère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate ou méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle sont facultativement quaternisés, des (méth)acrylates de polyéthylène glycol. De préférence, le groupe polyéthylène glycol des (méth)acrylates de polyéthylène glycol a un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mol à 10 000 g/mol.

**[0108]** Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (C1) comprend de 80 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de méthyle, de préférence 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 ou l'acrylate de butyle.

**[0109]** Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (C1) comprend entre 0 % en poids et 50 % en poids d'un monomère fonctionnel. De préférence, le polymère (méth)acrylique (P1) comprend entre 0 % en poids et 30 % en poids du monomère fonctionnel, plus préférentiellement entre 1 % en poids et 30 % en poids, encore plus préférentiellement 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.

**[0110]** De préférence, le monomère fonctionnel du deuxième mode de réalisation préféré est un monomère (méth)acrylique. Le monomère fonctionnel a la formule (2) ou (3)



**[0111]** dans lequel, dans les deux formules (2) et (3),  $R_1$  est choisi parmi H ou  $\text{CH}_3$  ; et dans la formule (2) Y est O,  $R_5$  est H ou un radical aliphatique ou aromatique ayant au moins un atome qui n'est pas C ou H ; et dans la formule (3), Y est N et  $R_4$  et/ou  $R_3$  est H ou un radical aliphatique ou aromatique.

**[0112]** De préférence, le monomère fonctionnel (2) ou (3) est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par

exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate ou méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle sont facultativement quaternisés, des monomères d'acrylate ou méthacrylate comprenant un groupe phosphonate ou phosphate, des (méth)acrylates d'alkylimidazolidinone, des (méth)acrylates de polyéthylène glycol. De préférence, le groupe polyéthylène glycol des (méth)acrylates de polyéthylène glycol a un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mol à 10 000 g/mol.

10 **[0113]** De préférence, le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.

**[0114]** Dans un premier mode de réalisation plus préféré, le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  d'au moins 100 000 g/mol, de préférence supérieur à 100 000 g/mol, plus  
15 préférablement supérieur à 105 000 g/mol, encore plus préférablement supérieur à 110 000 g/mol, avantageusement supérieur à 120 000 g/mol, plus avantageusement supérieur à 130 000 g/mol et encore plus avantageusement supérieur à 140 000 g/mol.

**[0115] Le polymère (C1)** peut avoir un poids moléculaire moyen en  
20 masse  $M_w$  inférieur à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieur à 900 000 g/mol, plus préférablement inférieur à 800 000 g/mol, encore plus préférablement inférieur à 700 000 g/mol, avantageusement inférieur à 600 000 g/mol, plus avantageusement inférieur à 550 000 g/mol et encore plus avantageusement inférieur à  
25 500 000 g/mol et le plus avantageusement inférieur à 450 000 g/mol.

**[0116]** Le poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  du polymère (C1) est, de préférence, compris entre 100 000 g/mol et 1 000 000 g/mol, de préférence entre 105 000 g/mol et 900 000 g/mol et plus préférablement entre 110 000 g/mol et 800 000 g/mol,  
30 avantageusement entre 120 000 g/mol et 700 000 g/mol, plus avantageusement entre 130 000 g/mol et 600 000 g/mol et le plus avantageusement entre 140 000 g/mol et 500 000 g/mol.

**[0117]** Dans un deuxième mode de réalisation plus préféré, le polymère  
35 (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  inférieur à 100 000 g/mol, de préférence inférieur à 90 000 g/mol, plus préférablement inférieur à 80 000 g/mol, encore plus préférablement

inférieur à 70 000 g/mol, avantageusement inférieur à 60 000 g/mol, plus avantageusement inférieur à 50 000 g/mol et encore plus avantageusement inférieur à 40 000 g/mol.

5 [0118] Le polymère (C1), a de préférence un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  supérieur à 2 000 g/mol, de préférence supérieur à 3 000 g/mol, plus préférablement supérieur à 4 000 g/mol, encore plus préférablement supérieur à 5 000 g/mol, avantageusement supérieur à 6 000 g/mol, plus avantageusement supérieur à 6 500 g/mol et encore plus avantageusement supérieur à 7 000 g/mol, 10 encore plus avantageusement supérieur à 10 000 g/mol et le plus avantageusement supérieur à 12 000 g/mol.

[0119] Le poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  du polymère (C1) est de préférence compris entre 2 000 g/mol et 100 000 g/mol, de préférence entre 3 000 g/mol et 90 000 g/mol et plus préférablement 15 entre 4 000 g/mol et 80 000 g/mol, avantageusement entre 5000 g/mol et 70 000 g/mol, plus avantageusement entre 6 000 g/mol et 50 000 g/mol et le plus avantageusement entre 10 000 g/mol et 40 000 g/mol.

20 [0120] Le poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  du polymère (C1) est choisi selon le premier mode de réalisation préféré ou le deuxième mode de réalisation plus préféré en fonction de la viscosité acquise de la composition. Si la viscosité doit être faible ou un 25 modificateur de rhéologie additionnel est présent, le deuxième mode de réalisation plus préféré est préféré. Si la viscosité doit être plus élevée ou aucun modificateur de rhéologie additionnel n'est présent, le premier mode de réalisation plus préféré est préféré.

[0121] La particule de polymère primaire selon l'invention peut être 30 obtenue par un procédé à étapes multiples comprenant au moins deux étapes. Au moins le composant a) et le composant b), en particulier, font partie d'un polymère à étapes multiples (MP1).

[0122] De préférence, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C préparé pendant l'étape (A), 35 est préparé avant l'étape (B) ou est la première étape du procédé à étapes multiples.

**[0123]** De préférence, le polymère (B1) ayant 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.

5 **[0124]** Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C est une couche intermédiaire de particules de polymère ayant la structure multicouche.

10 **[0125]** De préférence, le polymère (C1) ayant 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.

15 **[0126]** Plus préférablement, le polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C préparé pendant l'étape (C) est la couche externe de la particule de polymère primaire ayant la structure multicouche.

**[0127]** Des étapes intermédiaires additionnelles peuvent être présentes, entre l'étape (A) et l'étape (B) et/ou entre l'étape (B) et l'étape (C).

20 **[0128]** Le polymère (C1) et le polymère (B1) ne sont pas le même polymère, même si leurs compositions peuvent être très proches et certaines de leurs caractéristiques se chevauchent. La différence essentielle est que le polymère (B1) fait toujours partie du polymère à étapes multiples (MP1).

25 **[0129]** Cela est expliqué de façon plus détaillée dans le procédé de préparation de la composition selon l'invention comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples.

30 **[0130]** 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 peut être d'au moins 5 % en poids, plus préférablement au moins 7 % en poids et encore plus préférablement au moins 10 % en poids.

**[0131]** Selon l'invention, le rapport  $r$  de l'étape externe (C) comprenant le polymère (C1) par rapport à la particule de polymère complète est, de préférence, d'au plus 30 % en poids.

35 **[0132]** De préférence, le rapport du polymère (C1) par rapport à la particule de polymère primaire est compris entre 5 % en poids et 30 % en poids et, de préférence, entre 5 % en poids et 20 % en poids.



[0133] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C est la couche externe de la particule de polymère primaire ayant la structure multicouche, en d'autres termes, le polymère à étapes multiples (MP1).

[0134] 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 rapport de greffage peut être déterminé par extraction avec un solvant pour le polymère (B1) et mesure gravimétrique avant et après extraction afin de déterminer la quantité non greffée.

[0135] La température de transition vitreuse Tg des polymères respectifs peut être estimée, par exemple, par des procédés dynamiques tels que l'analyse thermomécanique.

[0136] Afin d'obtenir un échantillon des polymères respectifs (A1) et (B1), ceux-ci peuvent être préparés seuls, et non par un procédé à étapes multiples, pour estimer et mesurer plus aisément la température de transition vitreuse Tg individuelle des polymères respectifs des étapes respectives. Le polymère (C1) peut être extrait pour estimer et mesurer la température de transition vitreuse Tg.

[0137] De préférence, la composition de polymère de l'invention ne comprend pas de solvants. Pas de solvants signifie que finalement, le solvant présent représente moins de 1 % en poids de la composition. Les monomères de la synthèse des polymères respectifs ne sont pas considérés comme des solvants. Les monomères résiduels dans la composition représentent moins de 2 % en poids de la composition.

[0138] De préférence, 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 de

préférence moins de 1,5 % en poids d'humidité et, plus préférablement, moins de 1,2 % en poids d'humidité.

**[0139]** L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymère et mesure la perte de poids.

5 **[0140]** La composition selon l'invention, de préférence, ne comprend aucun solvant volontairement ajouté. Enfin, le monomère résiduel de la polymérisation des monomères respectifs et l'eau ne sont pas considérés comme des solvants.

10 **[0141]** Dans une variante, les deux composants a2) le polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce et a3) le polymère (C1) de la composition de première partie (P1) forment conjointement une composition de polymère (PC1), qui comprend a) le polymère (A1) ayant une température de transition  
15 vitreuse inférieure à 10 °C, b) le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et c) et le polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C.

**[0142]** Le composant c) représente de préférence au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). De préférence, le  
20 composant c) représente au plus 35 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; plus préférablement au plus 30 % en poids, encore plus préférablement moins de 30 % en poids, avantageusement moins de 25 % en poids et plus avantageusement moins de 20 % en  
25 poids.

**[0143]** Le composant c) représente, de préférence, plus de 4 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). De préférence, le composant c) représente plus de 5 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; plus préférablement plus de 6 % en  
30 poids, encore plus préférablement plus de 7 % en poids, avantageusement plus de 8 % en poids et plus avantageusement plus de 10 % en poids.

**[0144]** Le composant c) représente, de préférence, entre 4 % en poids et 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). De  
35 préférence le composant c) représente entre 5 % en poids et 35 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; plus préférablement entre 6 % en poids et 30 % en poids, encore plus

préférentiellement 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.

[0145] Au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font de préférence partie d'un polymère à étapes multiples (MP1).

[0146] Au moins le composant a) et le composant b) sont de préférence obtenus par un procédé à étapes multiples comprenant au moins deux étapes ; et les deux polymères (A1) et (B1) forment un polymère à étapes multiples.

[0147] **En ce qui concerne un premier procédé préféré** de fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'invention, celui-ci comprend les étapes de

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C

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

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

caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  d'au moins 100 000 g/mol et que le composant c) représente au plus 30 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).

[0148] De préférence l'étape a) est conduite avant l'étape b).

[0149] Plus préférentiellement, l'étape b) est conduite en présence du polymère (A1) obtenu dans l'étape a).

[0150] Avantageusement, le premier procédé préféré de fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'invention est un procédé à étapes multiples qui comprend les étapes successives de

- a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche dans l'étape (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C
- 5 b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $B_m$ ) pour obtenir une couche dans l'étape (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C
- 10 c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $C_m$ ) pour obtenir une couche dans l'étape (C) comprenant un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C
- caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  d'au moins 100 000 g/mol.
- 15 **[0151]** Les monomères ou mélanges de monomères respectifs ( $A_m$ ), ( $B_m$ ) et ( $C_m$ ) pour former les couches (A), (B) et (C) comprenant respectivement les polymères (A1), (B1) et (C1) respectivement, sont les mêmes que ceux définis précédemment. Les caractéristiques des polymères (A1), (B1) et (C1) respectivement, sont les mêmes que
- 20 celles définies précédemment.
- [0152]** De préférence, le premier procédé préféré de fabrication de la composition de polymère selon l'invention comprend l'étape additionnelle d) de récupération de la composition de polymère.
- [0153]** La récupération désigne une séparation partielle ou totale
- 25 entre les phases aqueuse et solide, cette dernière comprenant la composition de polymère.
- [0154]** Plus préférablement, selon l'invention, la récupération de la composition de polymère est effectuée par coagulation ou par séchage par atomisation.
- 30 **[0155]** Le séchage par atomisation est le procédé préféré pour la récupération et/ou le séchage pour le procédé de fabrication d'une composition de poudre de polymère selon la présente invention si le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs
- 35 polymères provenant de l'acrylate d'alkyle et l'étape (A) est la

couche la plus interne de la particule de polymère ayant la structure multicouche.

[0156] La coagulation est le procédé préféré pour la récupération et/ou le séchage pour le procédé de fabrication d'une composition de poudre de polymère selon la présente invention si le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C comprend au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène et l'étape (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère ayant la structure multicouche.

[0157] Le **procédé** de fabrication de la composition de polymère selon l'invention peut facultativement comprendre l'étape additionnelle e) de séchage de la composition de polymère.

[0158] De préférence, l'étape de séchage e) est conduite si l'étape d) de récupération de la composition de polymère est effectuée par coagulation.

[0159] De préférence après l'étape de séchage e), la composition de polymère comprend moins de 3 % en poids, plus préférentiellement moins de 1,5 % en poids, avantageusement moins de 1 % d'humidité ou d'eau.

[0160] L'humidité d'une composition de polymère peut être mesurée avec une thermobalance.

[0161] 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.

[0162] **En ce qui concerne un deuxième procédé préféré** de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1), celui-ci comprend les étapes de

a) mélange du polymère (C1) et du polymère à étapes multiples (MP1),  
b) facultativement, récupération du mélange obtenu de l'étape précédente sous la forme d'une poudre de polymère, dans lequel le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1) dans l'étape a) sont sous la forme d'une dispersion en phase aqueuse.

[0163] Le polymère à étapes multiples (MP1) du deuxième procédé préféré de fabrication de la composition de polymère (PC1) est

préparé selon le premier procédé préféré sans conduire l'étape c) dudit premier procédé préféré.

**[0164]** Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à étapes multiples (MP1) sont de préférence 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 soit d'au moins 5 % en poids, de préférence au moins 10 % en poids, plus préférablement au moins 20 % en poids et avantageusement au moins 50 % en poids.

**[0165]** Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à étapes multiples (MP1) sont de préférence 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 soit d'au plus 99 % en poids, de préférence au plus 95 % en poids et plus préférablement au plus 90 % en poids.

**[0166]** Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à étapes multiples sont de préférence 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 soit compris entre 5 % en poids et 99 % en poids, de préférence entre 10 % en poids et 95 % en poids et plus préférablement entre 20 % en poids et 90 % en poids.

**[0167]** La composition de polymère (PC1) est obtenue sous la forme d'une dispersion aqueuse de particules de polymère, si l'étape de récupération b) n'est pas conduite. La teneur en matières solides de la dispersion est, de préférence, comprise entre 10 % en poids et 65 % en poids.

**[0168]** Dans un mode de réalisation, l'étape de récupération b) du procédé de fabrication de la composition de polymère comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples (MP1), n'est pas facultative et est, de préférence, conduite par coagulation ou par séchage par atomisation.

**[0169]** Le procédé du deuxième procédé préféré de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples peut facultativement comprendre l'étape additionnelle c) de séchage de la composition de polymère.

[0170] Sèche signifie que la composition de polymère selon la présente invention comprend moins de 3 % en poids d'humidité et de préférence moins de 1,5 % en poids d'humidité et, plus préférablement, moins de 1,2 % en poids d'humidité.

5 [0171] L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymère et mesure la perte de poids.

[0172] Le deuxième procédé préféré de fabrication de la composition de polymère comprenant le polymère (C1) et le polymère à étapes multiples produit de préférence une poudre de polymère. La poudre  
10 de polymère de l'invention est sous forme de particules. Une particule de poudre de polymère comprend des particules de polymère primaires agglomérées fabriquées par un procédé à étapes multiples et le polymère (C1).

15 [0173] Comme mentionné précédemment, la composition de polymère (PC1) selon l'invention peut également être sous la forme de particules de polymère plus grandes : une poudre de polymère. La particule de poudre de polymère comprend des particules de polymère primaires agglomérées fabriquées par le procédé à étapes multiples  
20 selon le premier procédé préféré ou des particules de polymère primaires agglomérées fabriquées par mélange du polymère à étapes multiples (MP1) obtenu par le procédé à étapes multiples avec des particules de polymère constituées de polymère (C1) selon le deuxième procédé préféré.

25 [0174] **En ce qui concerne la poudre de polymère** de l'invention, celle-ci peut avoir une taille de particule médiane en volume D50 comprise entre 1  $\mu\text{m}$  et 500  $\mu\text{m}$ . De préférence, la taille de particule médiane en volume de la poudre de polymère est comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$ , plus préférablement entre 15  $\mu\text{m}$  et 350  $\mu\text{m}$  et  
30 avantageusement entre 20  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ .

[0175] Le D10 de la granulométrie en volume est d'au moins 7  $\mu\text{m}$  et de préférence de 10  $\mu\text{m}$ .

[0176] Le D90 de la granulométrie en volume est, de préférence, d'au plus 500  $\mu\text{m}$  et, de préférence, de 400  $\mu\text{m}$ , plus préférablement d'au  
35 plus 250  $\mu\text{m}$ .

**[0177]** Dans un mode de réalisation, la composition adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique comprend :

a) une composition de première partie (P1) comprenant :

a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1), au moins l'un dudit monomère (M1) étant le méthacrylate de méthyle ;

a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorce telle que définie ci-dessus ;

a3) un polymère (C1) tel que défini ci-dessus ;

a4) au moins un oligomère de (méth)acrylate d'uréthane ;

a5) facultativement au moins un monomère (M2) ;

a6) un accélérateur de polymérisation ;

la teneur du polymère à étapes multiples (MP1) dans la composition de première partie étant de préférence comprise de 11 % en poids à 20 % en poids, plus préférentiellement de 13 % en poids à 18 % en poids, avantageusement de 15 % en poids à 18 % en poids ;

b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant :

b1) au moins un amorceur de polymérisation.

**[0178]** Dans un mode de réalisation, la composition adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique comprend :

a) une composition de première partie (P1) comprenant :

a1) un mélange de monomères (méth)acryliques (M1), au moins l'un desdits monomères (M1) étant le méthacrylate de méthyle, de préférence le mélange comprenant le méthacrylate de méthyle et l'acrylate de tridécyle ;

a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorcetelle que définie ci-dessus ;

a3) un polymère (C1) tel que défini ci-dessus ;

a4) au moins un oligomère de (méth)acrylate d'uréthane ;

a5) facultativement au moins un monomère (M2) ;

a6) un accélérateur de polymérisation ;

la teneur du polymère à étapes multiples (MP1) dans la composition de première partie étant de préférence comprise de 11 % en poids à 20 % en poids, plus préférentiellement de 13 % en poids à 18 % en poids, avantageusement de 15 % en poids à 18 % en poids ;

b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant :

b1) au moins un amorceur de polymérisation.



[0179] Dans un mode de réalisation, la composition adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique comprend :

- 5 a) une composition de première partie (P1) comprenant :
  - a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1), au moins l'un dudit monomère (M1) étant le méthacrylate de méthyle ;
  - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une structure de type cœur-écorcetelle que définie ci-dessus ;
  - 10 a3) un polymère (C1) tel que défini ci-dessus ;
  - a4) au moins un oligomère de (méth)acrylate d'uréthane ;
  - a5) au moins un monomère (M2) choisi dans le groupe constitué de l'acrylate de 2-(2-éthoxyéthoxy)éthyle et du méthacrylate de méthoxy-polyéthylène glycol ;
  - 15 a6) un accélérateur de polymérisation ;

la teneur du polymère à étapes multiples (MP1) dans la composition de première partie étant de préférence comprise de 11 % en poids à 20 % en poids, plus préférentiellement de 13 % en poids à 18 % en poids, avantageusement de 15 % en poids à 18 % en poids ;
- 20 b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant :
  - b1) au moins un amorceur de polymérisation.

#### [Procédés d'évaluation]

##### [0180] Température de transition vitreuse

- 25 Les transitions vitreuses (Tg) des polymères (du polymère à étapes multiples) sont mesurées avec un matériel capable d'effectuer une analyse thermomécanique. Un analyseur RDAII « RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER » fourni par Rheometrics Company a été utilisé. L'analyse thermomécanique mesure précisément les changements viscoélastiques
- 30 d'un échantillon en fonction de la température, la contrainte ou la déformation appliquée. L'appareil enregistre en continu, la déformation de l'échantillon, en maintenant la contrainte fixe, pendant un programme contrôlé de variation de température.
- Les résultats sont obtenus par représentation graphique, en fonction
- 35 de la température, du module d'élasticité (G'), du module de perte et de tan delta. Le Tg est la valeur de température supérieure lue

dans la courbe de tan delta, lorsque la dérivée de tan delta est égale à zéro.

**[0181] Poids moléculaire**

Le poids moléculaire moyen en masse (Mw) des polymères est mesuré  
5 par chromatographie d'exclusion (SEC).

**[0182] Analyse de taille de particule**

La taille de particule des particules primaires après la polymérisation à étapes multiples est mesurée avec un Zetasizer (Malvern).

10 La taille de particule de la poudre de polymère après récupération est mesurée avec un Malvern Mastersizer 3000 de MALVERN.

Pour l'estimation de la taille de particule de poudre moyenne en poids, de la granulométrie et de la proportion de particules fines, un appareil Malvern Mastersizer 3000 avec des objectifs de 300 mm,  
15 en mesurant une plage de 0,5 à 880 µm est utilisé.

**[0183] Résistance à la traction**

Les spécimens de traction ont été analysés avec une vitesse de traverse de 10 mm/min à 23 °C. Les échantillons ont été maintenus au moyen de mâchoires mécaniques. Le module de traction (E), la  
20 contrainte et la déformation de traction ont été mesurés à la rupture et à un point d'élasticité conformément aux exigences standard de l'ISO 527-2, en utilisant des spécimens d'os de chien.

**[0184] Essais de résistance aux chocs Charpy**

Les spécimens de Charpy ont une longueur de 80 mm, une épaisseur de  
25 4 mm et une largeur de 10 mm, conformément aux exigences de la norme ISO 179 (type 1). Les spécimens sont entaillés au moyen d'un dispositif CEAST NotchVis automatique. Cet équipement de machine à encoche est équipé d'une lame en acier au cobalt avec une encoche en V de  $(45^\circ \pm 1^\circ)$  et un rayon  $r = (0,25 \pm 0,05)$  mm. La profondeur  
30 de l'encoche est de 0,8 mm.

Les essais de résistance aux chocs de Charpy ont été conduits en utilisant un dispositif d'essai de résistance aux chocs à pendule Zwick I équipé d'un marteau de 233 grammes. Les résultats présentés sont la moyenne de 7 spécimens analysés.

35 **[0185] Évaluation de dispersion de polymère à étapes multiples (poudre de type cœur-écorce)**

La composition comprenant le polymère à étapes multiples (poudre de type cœur-écorce) a été évaluée pour la facilité de dispersion dans du méthacrylate de méthyle pur. Cela a été évalué par inspection visuelle comme étant le temps nécessaire pour atteindre un état de dispersion homogène pour le cœur-écorce lorsqu'il est ajouté à la partie de méthacrylate (première étape de la préparation de composition de méthacrylate de partie A). Il a été porté une attention particulière à la disparition totale des agglomérats de poudre de type cœur-écorce. Un résultat médiocre concernant cet essai est qualifié comme étant difficile et long tandis qu'un bon résultat est qualifié comme étant aisé et rapide.

**[0186]** Des moules en PTFE ont été utilisés pour préparer directement des spécimens de résistance à la traction et de résistance aux chocs Charpy.

**[0187]** Un moteur d'agitation Heidolph RZR 2051 utilisé à une vitesse de rotation de 200 tr/min et équipé d'une pale dispersive a été utilisé pour le processus de mélange des différents composants de la formulation d'adhésif de méthacrylate à deux parties à température ambiante.

**[0188]** Les essais de cisaillement avec recouvrement de traction ont été conduits en utilisant un appareil d'essai de traction Instron équipé respectivement d'un capteur de force de 50 kN et 5 kN. Un extensomètre a été utilisé pour l'étape initiale de l'essai de traction afin d'évaluer le module de traction (E) avec une précision plus élevée.

**[0189]** Les plaques d'aluminium utilisées en tant que substrat pour préparer les spécimens de cisaillement avec recouvrement sont composées d'un alliage 6061. Une épaisseur constante de la couche adhésive est assurée au moyen d'un élément d'espacement de film de PTFE autour de la zone de liaison. Les films de PTFE sont de 250 µm d'épaisseur et ont été achetés à Multi-Labo. Une fois liées, les plaques sont maintenues conjointement avec des pinces à dessin de 40 mm afin de maintenir les plaques liées pendant l'étape de durcissement.

**[0190]** Préparation de surface de plaques d'aluminium pour cisaillement avec recouvrement

[0191] Les échantillons de cisaillement avec recouvrement sont constitués de deux plaques d'aluminium, une couche d'adhésif ayant une épaisseur standardisée (200 microns) et un dispositif de serrage. Le protocole de préparation de surface des plaques  
5 utilisées pour l'essai de cisaillement avec recouvrement est essentiel pour la fiabilité des résultats d'essai. Les différentes étapes de préparation utilisées sont les suivantes : (i) nettoyage à l'eau, (ii) nettoyage à l'acétone et finalement, (iii) abrasion de surface.

10 [0192] Le nettoyage à l'eau consiste à frotter avec un tampon humide tandis que le nettoyage à l'acétone est effectué par frottement avec un chiffon imprégné. Un procédé d'abrasion de surface fine comme décrit dans la norme EN13887 est conduit en utilisant une toile Emery R222 Emery de grain 180 de Norton Saint Gobain : la surface  
15 est abrasée le long de l'axe de plaque principale jusqu'à ce qu'elle devienne totalement brillante. Ensuite, elle est abrasée perpendiculairement jusqu'à ce que les premières marques d'abrasion deviennent invisibles. Enfin, les plaques sont abrasées de façon circulaire jusqu'à ce que les marques des deux premières étapes  
20 deviennent invisibles. Les poussières sont éliminées par de l'air sec comprimé.

[0193] *Étape de liaison de plaques d'aluminium*

[0194] Un film de Téflon est utilisé en tant qu'élément d'espacement entre les 2 plaques pour assurer une épaisseur régulière pour la  
25 couche d'adhésif. Selon la norme EN 1465, la surface d'adhérence de chevauchement est de 12,5 mm x 25 mm x 2 mm.

[0195] Une faible quantité de composition d'adhésif est déposée et nivelée en utilisant une spatule à la surface de l'extrémité d'une des deux plaques d'aluminium. Pendant cette étape, l'élément  
30 d'espacement en Téflon est maintenu manuellement, afin d'éviter tout déplacement. La deuxième plaque d'aluminium est pressée contre la première afin d'assurer une aire de liaison de chevauchement appropriée. Les deux plaques sont serrées conjointement au moyen de 2 pinces à dessin. Les pinces sont enlevées une fois que le processus  
35 de durcissement est terminé. Le protocole de durcissement utilisé pour les échantillons de cisaillement avec recouvrement est le même

que pour le durcissement des spécimens de méthacrylate décrit ci-après.

**[0196] Protocole d'essai de cisaillement avec recouvrement**

**[0197]** L'adhérence de résistance au cisaillement des spécimens de  
 5 cisaillement avec recouvrement a été évaluée au moyen d'un appareil  
 d'essai de traction Instron à 2 °C, conformément aux exigences de  
 la norme EN 1465. La vitesse de traverse est de 5 mm/min. Les  
 échantillons sont maintenus au moyen de mâchoires mécaniques. La  
 contrainte appliquée et la déformation résultante sont mesurées  
 10 jusqu'à la rupture. Les résultats sont les valeurs moyennes de 5  
 spécimens soumis à essai.

**[Exemples]**

**[0198]** Exemple 1 : Synthèse de particules de polymère à étapes  
 15 multiples

**[0199] Première étape A - polymérisation d'un polymère de type A1 :**  
 dans un réacteur à haute pression de 20 litres sont chargés : de  
 l'eau déminéralisée 116,5 parties, un émulsifiant de sel de  
 potassium d'acide gras de suif de bœuf 0,1 partie, du 1,3-butadiène  
 20 21,9 parties, du t-dodécyl-mercaptan 0,1 partie, et de  
 l'hydroperoxyde de p-menthane 0,1 partie en tant que charge initiale  
 de cuve. La solution est chauffée, sous agitation, à 43 °C après  
 quoi une solution de catalyseur à base de redox est chargée (eau  
 4,5 parties, tétrapyrophosphate de sodium 0,3 partie, sulfate  
 25 ferreux 0,004 partie et dextrose 0,3 partie), ce qui initie  
 effectivement la polymérisation. Ensuite, la solution est chauffée  
 plus avant à 56 °C et maintenue à cette température pendant une  
 durée de trois heures. Trois heures après l'amorçage de la  
 polymérisation, une deuxième charge de monomère (BD 77,8 parties,  
 30 t-dodécylmercaptan 0,2 partie), la moitié d'une charge additionnelle  
 d'émulsifiant et de réducteur (eau déminéralisée 30,4 parties,  
 émulsifiant de sel de potassium d'acide gras de suif de bœuf  
 2,8 parties, dextrose 0,5 partie) et de l'amorceur additionnel  
 (hydroperoxyde de p-menthane 0,8 partie) sont ajoutés en continu en  
 35 huit heures. Après la fin du deuxième ajout de monomère, la charge  
 résiduelle d'émulsifiant et de réducteur ainsi que l'amorceur sont  
 ajoutés en continu pendant cinq heures additionnelles. Treize heures

après l'amorçage de la polymérisation, la solution est chauffée à 68 °C et laissée à réagir jusqu'à ce qu'au moins vingt heures se soient écoulées depuis l'amorçage de la polymérisation, pour obtenir un latex d'élastomère polybutadiène, R1. Le latex de caoutchouc polybutadiène résultant (A1) contient 38 % de matières solides et a une taille de particule moyenne en poids d'environ 160 nm.

**[0200] Deuxième étape B - Polymérisation de polymère de type B1 :**

dans un réacteur de 3,9 litres sont chargées 75,0 parties, sur une base de matières solides, de latex de caoutchouc polybutadiène R1, 37,6 parties d'eau déminéralisée, et 0,1 partie de formaldéhydesulfoxyrate de sodium. La solution est agitée, purgée avec de l'azote, et chauffée à 77 °C. Lorsque la solution atteint 77 °C, un mélange de 22,6 parties de méthacrylate de méthyle, 1,4 partie de divinylbenzène et 0,1 partie d'amorceur d'hydroperoxyde de t-butyle est ajouté en continu en 70 minutes, suivies d'une période de maintien de 80 minutes. Trente minutes après le début de la période de maintien, 0,1 partie de formaldéhydesulfoxyrate de sodium et 0,1 partie d'hydroperoxyde de t-butyle sont ajoutées au réacteur en une fois. Après la période de maintien de 80 minutes, une émulsion de stabilisation est ajoutée au latex de copolymère greffé. L'émulsion de stabilisation est préparée par mélange de 3,2 parties d'eau déminéralisée (sur la base de la masse de copolymère greffé), 0,1 partie d'acide oléique, 0,1 partie d'hydroxyde de potassium, et 0,9 partie d'octadécyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate. Le polymère de type cœur-écorce résultant (A+B) a une taille de particule moyenne en poids d'environ 180 nm.

**[0201] Troisième étape C - Polymérisation du type de polymère C1**

Synthèse du polymère C1 : procédé semi-continu : il est chargé dans un réacteur, sous agitation, 10 000 g de polymère de type cœur-écorce (A+B) dans de l'eau déminéralisée, 0,01 g de FeSO<sub>4</sub> et 0,032 g d'acide éthylènediaminetétraacétique, sel de sodium (dissous dans 10 g d'eau déminéralisée), 3,15 g de formaldéhydesulfoxyrate de sodium dissous dans 110 g d'eau déminéralisée et 21,33 g d'émulsifiant de sel de potassium d'acide gras de suif de bœuf (dissous dans 139,44 g d'eau), et le mélange est agité jusqu'à dissolution complète des matières premières ajoutées à l'exception

du polymère de type cœur-écorce. Trois purges sous vide-azote sont effectuées successivement et le réacteur est laissé sous un vide léger. Le réacteur est ensuite chauffé. Parallèlement, un mélange comprenant 1066,7 g de méthacrylate de méthyle et 10,67 g de n-octyl-mercaptan est dégazé avec de l'azote pendant 30 minutes. Le réacteur est chauffé à 63 °C et maintenu à cette température. Ensuite, le mélange de monomères est introduit dans le réacteur en 180 min au moyen d'une pompe. Parallèlement, une solution de 5,33 g d'hydroperoxyde de tert-butyle (dissous dans 100 g d'eau déminéralisée) est introduite (même temps d'ajout). Les lignes sont rincées avec 50 g et 20 g d'eau. Ensuite, le mélange de réaction est chauffé à une température de 80 °C et la polymérisation est ensuite conduite jusqu'à ce qu'elle soit complète pendant 60 minutes après la fin de l'ajout de monomères. Le réacteur est refroidi à 30 °C. Le poids moléculaire moyen en masse du copolymère C1 est  $M_w = 28\,000$  g/mol.

**[0202]** La composition de polymère finale constituée du polymère à étapes multiples (MP1) et du polymère (C1) est ensuite récupérée, la composition de polymère étant séchée par séchage par atomisation pour obtenir une poudre de type cœur-écorce 2.

**[0203]** Exemple comparatif : les mêmes synthèses que dans l'exemple 1 sont conduites, mais la troisième étape C n'est pas effectuée. Une poudre de cœur-écorce 1 est obtenue.

**[0204]** Tableau 1 : composition de partie A contenant les monomères de méthacrylate

Composant	Fournisseur	Teneur (%)
Méthacrylate de méthyle (MMA)	Arkema	42
Poudre de type cœur-écorce	Arkema	20
Acrylate de 2-éthylhexyle (2EHA)	Arkema	4
Méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA)	Arkema	4
Copolymère SIS D1160	Kraton Polymers	8
Diacrylate d'uréthane CN981	Sartomer	13
Acide méthacrylique (MAA)	Arkema	4
Accélérateur de polymérisation DMPT Firstcure	Abermarle	1
Promoteur d'adhérence ester de phosphate méthacrylé Genorad 40	Rahn	2
Silice traitée pyrogénée Aerosil R7200	Evonik	2

**[0205]** 42 g de méthacrylate de méthyle (MMA) sont versés dans un bécher de 250 ml. 20 g d'additif de poudre de type cœur-écorce sont ajoutés au MMA sous agitation continue à 200 tr/min pendant 15 min. Ensuite, 4 g de 2EHA, 4 g de HEMA, 13 g de CN981, 2 g de Genorad 40 et 4 g de MAA sont ajoutés et agités à nouveau pendant 15 min. Enfin, 8 g de D1160 et 2 g de R7200 sont ajoutés sous agitation pendant 45 min. La composition de partie A homogène résultante est maintenue dans un récipient scellé.

**[0206]** Tableau 2 : composition de partie B comprenant l'amorceur de polymérisation

Composant	Fonction	Fournisseur	Teneur (%)
Pâte à 50 % de peroxyde de benzoyle RETIC BP50 blanche	amorceur de polymérisation	Arkema	40
Résine époxy DGEBA liquide Araldite LY556	Diluant réactif	Huntsman	22
Phtalate de benzyl-butyle	Plastifiant	Sigma-Aldrich	20
Silane époxydé CoatOSil 1770	Promoteur d'adhérence	Momentive Performance Materials	5
Silice traitée pyrogénée Aerosil R7200	Modificateur de rhéologie	Evonik	13

**[0207]** 22 g de résine LY556 sont versés dans un bécher de 250 ml conjointement avec 40 g de BP50, 20 g de phtalate de benzyl-butyle, 5 g de CoatOSil 1770 et finalement 13 g de R7200 sous agitation continue pendant 30 min à 500 tr/min. La composition de partie B homogène résultante est maintenue dans un récipient scellé.

**[0208]** La composition de partie A de méthacrylate et la composition de partie B d'amorceur de polymérisation sont mélangées conjointement dans un rapport 10:1 (10 parties de partie A par 1 partie de partie B) sous agitation à 1200 tr/min pendant 1 min.

**[0209]** Le mélange d'adhésif de méthacrylate homogène résultant est versé dans les moules en PTFE décrits ci-dessus de façon à être durci à température ambiante pendant 24 heures. Le même mélange d'adhésif est utilisé pour préparer les spécimens de cisaillement



avec recouvrement en utilisant les mêmes conditions de durcissement. La teneur en cœur-écorce résultante de cette formulation d'adhésif est de 18,2 % en poids.

- 5 **[0210]** Il doit être noté qu'une composition de « résine pure » de référence est simplement préparée en utilisant le même protocole décrit ci-dessus mais sans ajouter la poudre de cœur-écorce à la composition de partie A (composition à 0 % en poids de cœur-écorce).
- 10 **[0211]** Les résultats applicatifs correspondant à l'exemple 1 sont présentés dans le tableau 3. Il peut être conclu que le cœur-écorce 2 innovant de la présente invention présente des performances supérieures au cœur-écorce 1 standard de référence dans la présente formulation d'adhésif de méthacrylate. Plus particulièrement, le
- 15 cœur-écorce 2 permet d'atteindre un effet de renforcement (résistance aux chocs Charpy), une contrainte de cisaillement (essai de cisaillement avec recouvrement) et un allongement à la rupture plus élevés tout en augmentant moins la viscosité de la résine de méthacrylate hôte par rapport au cœur-écorce1. La perte de module
- 20 d'élasticité toujours observée lorsqu'une phase d'élastomère est introduite dans une matrice rigide telle que ce système de méthacrylate, reste raisonnable dans le cas du cœur-écorce2, si on prend en compte la quantité relativement élevée d'incorporation de cœur-écorce dans la formulation d'adhésif (18,2 % en poids). Étant
- 25 donné que le cœur-écorce 2 est un cœur-écorce non réactif, cela n'affecte sensiblement pas la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) de la matrice de méthacrylate hôte.

**[0212]** Tableau 3 : résultats applicatifs correspondant aux exemples

	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2	Exemple de l'invention 1
	Résine pure	cœur-écorce 1	cœur-écorce 2
Teneur en cœur-écorce	0 % en poids	18,2 % en poids	18,2 % en poids
Dispersion de cœur-écorce dans MMA	S/O	Difficile/ Lente avec agglomérats résiduels et viscosité élevée	Facile/ Rapide sans agglomérats résiduels et viscosité faible (vs cœur-écorce 1)

Module E (MPa)	1468 +/- 72	877 +/- 59	902 +/- 62
Allongement à la rupture (%)	16 +/- 4	56 +/- 8	85 +/- 11
Contrainte à la rupture (MPa)	18 +/- 6	21 +/- 7	24 +/- 9
Résistance aux chocs Charpy (kJ/m <sup>2</sup> )	6 +/- 0,3	8,7 +/- 0,4	12,1 +/- 0,3
Adhérence de résistance au cisaillement (MPa)	22,8 +/- 1,4	23,9 +/- 1,5	28,9 +/- 1,2

[0213] Trois autres formulations F1, F2 et F3 ont été préparées par mélange des différents composants tels que mentionnés ci-dessus :

F1					
Partie A			Partie B		
	% en poids dans la partie A	grammes		% en poids dans la partie B	grammes
MMA (ARKEMA)	50,3	12,6	Retic 50	100	0,5
cœur-écorce2 (tel que préparé ci-dessus)	17,6	4,4			
Aerosil HDKN 20 (Wacker)	7,0	1,75			
SR 489 (monomère de Sartomer)	10,0	2,5			
Diacrylate d'uréthane CN 981 (Sartomer)	15,0	3,75			
Accélérateur de polymérisation DMPT	0,1	0,025			
TOTAL	100	25,025	TOTAL	100	0,5

F2					
Partie A			Partie B		
	% en poids dans la partie A	grammes		% en poids dans la partie B	grammes
MMA (ARKEMA)	53,0	13,3	Retic 50	100	0,5
cœur-écorce2 (tel que préparé ci-dessus)	14,9	3,7			
Aerosil HDKN 20 (Wacker)	7,0	1,75			
SR 489 (monomère de Sartomer)	10,0	2,5			
Diacrylate d'uréthane CN 981 (Sartomer)	15,0	3,75			
Accélérateur de polymérisation DMPT	0,1	0,025			
TOTAL	100	25,025	TOTAL	100	0,5

F3					
Partie A			Partie B		
	% en poids dans la partie A	grammes		% en poids dans la partie B	grammes
MMA (ARKEMA)	54,3	13,6	Retic 50	100	0,5
cœur-écorce2 tel que préparé ci-dessus	13,6	3,4			
Aerosil HDKN 20 (WACKER)	7,0	1,75			
SR 489 (monomère de Sartomer)	10,0	2,5			
Diacrylate d'uréthane CN 981 (SARTOMER)	15,0	3,75			
Accélérateur de polymérisation DMPT	0,1	0,025			
TOTAL	100	25,025	TOTAL	100	0,5


[0214] Les résultats de résistance à la traction (MPa) et d'allongement à la rupture sont présentés dans le tableau suivant :

5

Formulation	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Référence	39,00	7,00
F1	17,98	208,60
F2	18,90	151,50
F3	15,00	100,00

[0215] La référence est une formulation similaire aux formulations F1, F2 et F3, mais sans aucun cœur-écorce 2.

10 Les formulations de l'invention F1, F2 et F3 présentent avantageusement un bon compromis entre une bonne résistance à la traction et/ou un allongement à la rupture élevé.

15 [0216] Une cartouche 10/1 (10 parties de A et 1 partie de B) a été préparée selon un procédé similaire à celui décrit ci-dessus :

Cartouche 10 / 1					
Partie A			Partie B		
	grammes			grammes	
MMA (ARKEMA)	48,6		RETIC 50	2,17	
cœur-écorce2 tel que préparé ci-dessus	12,2		Pevalen	3,29	
Aerosil HDKN 20 (WACKER)	9,8		Aerosil HDKN 20	0,33	
SR 256 (monomère de Sartomer)	10,0		MMA	4,22	
Diacrylate d'uréthane CN 981	6,6				

(SARTOMER)					
Diacrylate d'uréthane CN 9400 (SARTOMER)	16,3				
Accélérateur de polymérisation DMPT	0,2				
<i>TOTAL</i>	<i>100</i>	<i>25,025</i>	<i>TOTAL</i>	<i>100</i>	<i>0,5</i>

[0217] Une résistance à la traction de 19 MPa et un allongement à la rupture de 140 % ont été obtenus avec cette formulation.

**Revendications**

1. Composition de polymère adaptée en tant que composition  
5 d'adhésif (méth)acrylique comprenant
  - a) une composition de première partie (P1) comprenant
    - a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),
    - a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une  
10 structure de type cœur-écorce,
    - a3) un polymère (C1),
  - et
  - b) une composition de deuxième partie (P2) comprenant
    - b1) un amorceur de polymérisation,caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen  
15 en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le  
20 polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris  
entre 100 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.
3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le  
polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris  
entre 140 000 g/mol et 500 000 g/mol.
- 25 4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le  
polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris  
entre 2 000 g/mol et 100 000 g/mol.
- 30 5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le  
polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris  
entre 6 000 g/mol et 50 000 g/mol.
6. Composition de polymère selon l'une quelconque des  
35 revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le polymère (C1) est  
un polymère (méth)acrylique.
7. Composition de polymère selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère (C1)

comprend au moins 80 % en poids de monomères de (méth)acrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

- 5 8. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le polymère (C1) comprend un comonomère fonctionnel.
- 10 9. Composition de polymère selon la revendication 8 caractérisée en ce que le monomère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les amides dérivés de ces acides, tels que, par exemple, le diméthylacrylamide, l'acrylate ou méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle  
15 sont facultativement quaternisés, des (méth)acrylates de polyéthylène glycol.
- 20 10. Procédé de fabrication d'une composition de polymère adaptée en tant que composition d'adhésif (méth)acrylique comprenant les étapes de  
(a) fourniture d'une composition de première partie (P1) comprenant  
a1) au moins un monomère (méth)acrylique (M1),  
a2) un polymère à étapes multiples (MP1) ayant une  
25 structure de type cœur-écorce,  
a3) un polymère (C1),  
(b) fourniture d'une composition de deuxième partie (P2) comprenant  
b1) un amorceur de polymérisation  
30 (c) polymérisation du mélange de (P1) et (P2)  
caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.
- 35 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 100 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 140 000 g/mol et 500 000 g/mol.
- 5 13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 2 000 g/mol et 100 000 g/mol.
- 10 14. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw compris entre 6 000 g/mol et 50 000 g/mol.
- 15 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 14 caractérisé en ce que le polymère (C1) est un polymère (méth)acrylique.
- 20 16. Composition de polymère d'adhésif structural comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, ou préparée selon le procédé de l'une quelconque des revendications 10 à 15.
- 25 17. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour fabriquer un adhésif (méth)acrylique structural.



# 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**

CN 105 419 661 A (BEIJING TIANSHAN NEW MAT SCIENCE & TECH CO LTD) 23 mars 2016  
(2016-03-23)

US 2010/116435 A1 (CURET ARNAUD [FR] ET AL) 13 mai 2010 (2010-05-13)

US 6 433 091 B1 (CHENG HAITAO [US]) 13 août 2002 (2002-08-13)

**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