

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 131 327

21 N° d'enregistrement national : 21 14363

51 Int Cl⁸ : C 08 L 33/06 (2022.01), C 08 L 47/00, C 08 K 3/013,
C 08 J 5/04, 5/02

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.12.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : BOUTILLIER Jean-Marc, FRANCOIS
Gilles et BEHR Matthieu.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

54 COMPOSITION (METH)ACRYLIQUE, MATERIAU COMPOSITE OBTENU A PARTIR D'UNE TELLE
COMPOSITION, PROCÉDE POUR LA PRODUCTION DE LADITE COMPOSITION ET UTILISATIONS
CORRESPONDANTES.

57 Composition (méth)acrylique, matériau composite ob-
tenu à partir d'une telle composition, procédé pour la pro-
duction de LADITE COMPOSITION et utilisations
correspondantes

La présente invention concerne une composition
(méth)acrylique et également un matériau composite obte-
nu par polymérisation d'une telle composition
(méth)acrylique.

En particulier, la présente invention concerne une com-
position (méth)acrylique comprenant également un copoly-
mère à blocs, préférablement un copolymère à blocs
(méth)acryliques et également un matériau composite obte-
nu par polymérisation d'une telle composition
(méth)acrylique comprenant un copolymère à blocs, préfé-
rablement un copolymère à blocs (méth)acryliques.

Plus particulièrement, la présente invention concerne
une composition (méth)acrylique comprenant également un
copolymère à blocs (méth)acryliques et une charge minérale
ainsi qu'un matériau composite obtenu par polymérisation
d'une telle composition (méth)acrylique comprenant un co-
polymère à blocs (méth)acryliques et une charge minérale.

L'invention concerne également un procédé de fabrica-

tion d'une composition (méth)acrylique comprenant un co-
polymère à blocs (méth)acryliques et une charge minérale,
un procédé de fabrication d'un matériau composite obtenu
par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique
et également les utilisations d'une telle composition
(méth)acrylique et d'un tel matériau composite obtenu.

FR 3 131 327 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition (méth)acrylique, matériau composite obtenu à partir d'une telle composition, procédé pour la production de LADITE COMPOSITION et utilisations correspondantes

Domaine technique

- [0001] La présente invention concerne une composition (méth)acrylique et également un matériau composite obtenu par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique.
- [0002] En particulier, la présente invention concerne une composition (méth)acrylique comprenant également un copolymère à blocs, préférablement un copolymère à blocs (méth)acryliques et également un matériau composite obtenu par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique comprenant un copolymère à blocs, préférablement un copolymère à blocs (méth)acryliques.
- [0003] Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition (méth)acrylique comprenant également un copolymère à blocs (méth)acryliques et une charge minérale ainsi qu'un matériau composite obtenu par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique comprenant un copolymère à blocs (méth)acryliques et une charge minérale.
- [0004] L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition (méth)acrylique comprenant un copolymère à blocs (méth)acryliques et une charge minérale, un procédé de fabrication d'un matériau composite obtenu par polymérisation d'une telle composition (méth)acrylique et également les utilisations d'une telle composition (méth)acrylique et d'un tel matériau composite obtenu.

[Problème technique]

- [0005] Un matériau composite est une combinaison macroscopique de deux matériaux non miscibles ou plus. 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, l'aérospatial, les transports, 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, ténacité à la rupture plus élevée)

en comparaison avec des matériaux homogènes et 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 ou phase continue principale d'un matériau composite polymère est soit un polymère thermoplastique, soit un polymère thermodurcissable.
- [0008] Une manière de préparer un matériau composite polymérique basé sur des polymères thermoplastiques est d'utiliser une composition de polymère liquide comprenant un monomère, communément appelé « sirop ». Un tel sirop est utilisé pour le mélangeage avec une charge minérale ou l'imprégnation du matériau de renforcement, par exemple ou un substrat fibreux.
- [0009] La polymérisation de la composition de polymère liquide chargée avec une charge minérale a habituellement lieu dans un moule.
- [0010] Il existe un besoin pour une composition polymérique qui fournit une composition (méth)acrylique comprenant un monomère qui peut aisément être mélangé avec des charges minérales ou des charges.
- [0011] Il existe également un besoin de réguler la chaleur générée pendant la polymérisation d'une composition (méth)acrylique comprenant un monomère. Par « réguler la chaleur », on entend de réduire la chaleur générée pendant la réaction de polymérisation exothermique, pour éviter des températures trop élevées dans le moule, pour un refroidissement plus rapide et un démoulage plus rapide, produisant un procédé plus rapide.
- [0012] Il existe également un besoin de réduire la brillance de composites polymériques comprenant une charge minérale, afin d'obtenir un aspect de surface mate comme pour les pierres naturelles.
- [0013] Un autre objet de la présente invention est de proposer un procédé pour la fabrication d'un tel matériau composite, ce procédé étant facile à réaliser et rendant possible le fait d'obtenir le matériau dans un nombre limité d'étapes avec l'équipement et les outils des installations industrielles actuellement utilisées pour la fabrication de matériaux composites.

[CONTEXTE DE L'INVENTION] Art antérieur

- [0014] Des compositions (méth)acryliques et des matériaux composites à base de compositions (méth)acryliques ou de résine également avec des charges minérales ont été décrites dans un certain nombre de documents.
- [0015] 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.

- [0016] Le document US2008/0132607 divulgue un corps de matière plastique moulée et un procédé pour la production de celui-ci. Un corps en plastique moulé est produit à partir d'un mélange de réaction durci. Le mélange de réaction à l'état non durci est coulable et comprend une charge de type particule inorganique dans une proportion allant de 50 à 90 pour cent en poids par rapport au mélange de réaction, un agent réticulant, et une solution de liant dans une proportion allant de 10 à 50 pour cent en poids par rapport au mélange de réaction. La solution de liant possède un monomère et un polymère dissous dans celle-ci.
- [0017] Le document WO2014/105936 concerne un composite acrylique minéral amélioré et un procédé. Le document décrit une composition pour la fabrication d'un moulage, d'une feuille thermoformable ou d'une plaque. Ladite composition comprend : a.) 25 à 100 pour cent d'un sirop, comprenant : 0 à 50 % en poids ou 35 à 99 % en poids d'un monomère prépolymérisé ; 50 à 100 % en poids ou 35 à 99 % en poids d'au moins un monomère ; 0 à 20 % en poids d'au moins un agent de réticulation ; et 0 à 5 % en poids d'au moins un agent de transfert de chaînes ; et b.) des matières particulières solides, comprenant : 0 à 70 % en poids de trihydrate d'aluminium ; et 0 à 5 % en poids d'au moins un dispersant.
- [0018] Le document EP2791075A1 divulgue un marbre synthétique doté d'une haute dureté et un procédé de fabrication du marbre synthétique. Les matières premières pour le marbre synthétique sont constituées de 200 à 500 parties en poids d'une charge inorganique, 0,2 à 5 parties en poids d'un agent de réticulation, et 0,2 à 3 parties en poids d'un promoteur de réticulation par rapport à 100 parties en poids d'un sirop de résine à base d'acryle constitué de 10 à 50 pour cent en poids de résine à base d'acryle et 50 à 90 pour cent en poids de monomère à base d'acryle.
- [0019] Le document US2021/0087383 divulgue une composition de moulage d'origine biologique thermdurcissable. La composition comprend (a) un ou plusieurs biomonomères acryliques et/ou méthacryliques monofonctionnels et un ou plusieurs biomonomères acryliques et/ou méthacryliques polyfonctionnels d'origine végétale ou animale, (b) un ou plusieurs polymères ou copolymères choisis parmi des polyacrylates, des polyméthacrylates, des polyols, des polyesters issus de matériaux recyclés ou d'origine végétale ou animale, et (c) des particules de charge inorganique d'origine naturelle, où la proportion du ou des biomonomères acryliques et méthacryliques monofonctionnels et polyfonctionnels est de 10 à 40 pour cent en poids, la proportion du ou des polymères ou du ou des copolymères est de 1 à 16 pour cent en poids et la proportion des particules de charge inorganique est de 44 à 89 pour cent en

poids.

[0020] Aucun des documents de l'art antérieur ne divulgue un copolymère à blocs dans la composition.

[Brève description de l'invention]

[0021] Étonnamment il a été trouvé qu'une 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et

(e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;

permet de fournir une composition pour la préparation de polymères ou composites (méth)acryliques qui possèdent une plus faible libération d'énergie pendant la polymérisation par comparaison avec une composition ne comprenant pas le composant b).

Par « libération plus faible d'énergie pendant la polymérisation » on entend que la chaleur générée pendant le procédé de polymérisation exothermique est plus faible, ce qui signifie une augmentation plus faible de température.

[0022] Étonnamment il a également été trouvé qu'une 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par

monomère, les

(e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;

permet de fournir un composite (méth)acrylique polymérique après polymérisation de ladite composition (méth)acrylique MC1 qui possède une brillance plus faible par comparaison avec une composition ne comprenant pas le composant b).

[0023] Étonnamment il a également été trouvé qu'une 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et

(e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;

peut être utilisée pour diminuer la durée du cycle pour la polymérisation de ladite composition (méth)acrylique MC1 par comparaison avec une composition ne comprenant pas le composant b).

[0024] Étonnamment il a été trouvé qu'un procédé pour la préparation d'un matériau composite polymérique à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) la fourniture des composants suivants

(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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2,

le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et

(e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;

ii) le mélange des composants a) à e).

iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1 ;

conduit à un procédé pour la préparation de composites (méth)acryliques polymériques qui possèdent une plus faible libération d'énergie pendant la polymérisation par comparaison avec un procédé comprenant une composition ne comprenant pas le composant b).

Description des modes de réalisation

[0025] Selon un premier aspect, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique MC1, ladite composition 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère.

[0026] Selon un deuxième aspect, la présente invention se rapporte à une composition (méth)acrylique MC1, ladite composition 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par

monomère, et

(e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation.

[0027] Selon un troisième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la préparation d'une composition (méth)acrylique MC1 comprenant les étapes suivantes :

i) la fourniture des composants suivants :

(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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C, et

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère ; et

ii) le mélange des composants a) à d).

[0028] 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 :

i) la fourniture des composants suivants :

(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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, les

(e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ; et

ii) le mélange des composants a) à e).

[0029] Selon un cinquième aspect, la présente invention se rapporte à l'utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1 pour préparer un matériau composite polymérique, ladite 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,
- (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,
- (d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère.

[0030] Selon un sixième aspect, la présente invention se rapporte à l'utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1 pour préparer un matériau composite polymérique, ladite 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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,
- (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,
- (d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et
- (e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation.

[0031] Selon un septième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la fabrication d'un matériau composite polymérique à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) la fourniture des composants suivants
 - (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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,
 - (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,
 - (d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2,

le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et

(e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;

ii) le mélange des composants a) à e).

iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.

[0032] Selon un huitième aspect, la présente invention se rapporte à un procédé pour la réduction de la durée de cycle pour la préparation d'un matériau composite polymérique à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) la fourniture des composants suivants

(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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et

(e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;

ii) le mélange des composants a) à e).

iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.

[0033] 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.

[0034] Le terme « PMMA », dans le présent contexte, désigne des homopolymères 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.

[0035] 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 polymère.

[0036] 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.

- [0037] Le terme « libération plus faible d'énergie pendant la polymérisation », dans le présent contexte, désigne le fait que la chaleur générée pendant le procédé de polymérisation exothermique est plus faible, ce qui signifie une augmentation plus faible de température, pour la composition de l'invention.
- [0038] 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 lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de la température de ramollissement.
- [0039] 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.
- [0040] En spécifiant qu'une plage est comprise entre x et y dans la présente invention, cela signifie que les limites supérieure et inférieure de cette plage sont exclues, ce qui est équivalent à plus que x et moins que y.
- [0041] Le sirop (méth)acrylique liquide (a) selon l'invention comprend (a_1) un polymère (méth)acrylique P1 et (a_2) un monomère (méth)acrylique M1.
- [0042] 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, plus 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.
- [0043] 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 être facilement 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.

- [0044] **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. Une fois que la composition (méth)acrylique MC1 a été polymérisée, le monomère (méth)acrylique M1 copolymérise avec le monomère (méth)acrylique M2 et est transformé en un polymère (méth)acrylique P2 comprenant les motifs monomériques du monomère (méth)acrylique M1 et du monomère (méth)acrylique M2 et d'autres comonomères possibles.
- [0045] Le sirop (méth)acrylique liquide de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut comprendre seulement un polymère (méth)acrylique P1, mais peut aussi comprendre un mélange de deux, trois, ou même plus polymères (méth)acryliques P1. 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.
- [0046] Le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 compris dans le sirop (méth)acrylique liquide peut en particulier être choisi parmi :
- . des poly(acrylate d'alkyle) qui comprennent des homopolymères d'acrylate d'alkyle et des copolymères d'acrylate d'alkyle, et
 - . des poly(méthacrylate d'alkyle) qui comprennent des homopolymères de méthacrylate d'alkyle et des copolymères de méthacrylate d'alkyle.
- [0047] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique 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.
- [0048] 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.

- [0049] 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 ou un mélange correspondant, le méthacrylate de méthyle représentant avantageusement au moins 50 % en poids du polymère (méth)acrylique P1 ou de chaque polymère (méth)acrylique P1.
- [0050] 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 chaque polymère (méth)acrylique P1.
- [0051] Selon un autre mode de réalisation particulier, le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique 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.
- [0052] Lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), il peut comprendre au moins 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 d'alkyle d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique. Comme exemples de comonomères, mention peut être faite de l'acrylate de méthyle et d'un (méth)acrylate d'éthyle, de butyle ou de 2-éthylhexyle.
- [0053] Avantageusement, le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique 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.
- [0054] Selon un premier mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique 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.

- [0055] Dans une variante avantageuse du premier mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), le polymère (méth)acrylique P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle.
- [0056] Dans une variante préférée du premier mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA), le polymère (méth)acrylique P1 est un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de méthyle ou d'acrylate d'éthyle.
- [0057] Selon un deuxième mode de réalisation préféré, lorsque le polymère (méth)acrylique P1 ou chaque polymère (méth)acrylique 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 comonomère 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 méthacrylate de propyle, l'acrylate de butyle et le méthacrylate de butyle.
- [0058] Le poids moléculaire moyen en poids, noté M_w , du polymère (méth)acrylique P1 ou de chaque polymère (méth)acrylique P1 est 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).
- [0059] Le polymère (méth)acrylique 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.
- [0060] Le sirop (méth)acrylique liquide de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut comprendre seulement un monomère (méth)acrylique M1, mais peut aussi comprendre un mélange de deux, trois, ou même plus, monomères (méth)acryliques M1. Ce serait un monomère (méth)acrylique M1a, un monomère (méth)acrylique M1b, des monomères (méth)acryliques M1c etc.

- [0061] 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.
- [0062] **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. Le terme « monomère acrylique d'alkyle » ou « monomère méthacrylique d'alkyle » signifie un ester d'alkyl d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.
- [0063] 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.
- [0064] 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.
- [0065] Selon un mode de réalisation préféré, au moins 50 % en poids et préférablement au moins 60 % en poids du monomère (méth)acrylique (M1) est du méthacrylate de méthyle.
- [0066] 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.
- [0067] Dans une première variante de l'invention, le sirop (méth)acrylique liquide comprend :
- (a₁) de 3 % en poids à 27 % en poids et préférentiellement de 3 % en poids à 24 % en poids du ou des polymères (méth)acryliques P1, et
 - (a₂) de 77 % en poids à 97 % en poids et préférentiellement de 76 % en poids à 97 % en poids du ou des monomères (méth)acryliques M1.
- [0068] Dans une deuxième variante de l'invention, le sirop (méth)acrylique liquide comprend :
- (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

(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 monomères (méth)acryliques M1.

[0069] 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)acrylique M1.

[0070] 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.

[0071] Préférentiellement, le monomère (méth)acrylique M1 est le méthacrylate de méthyle.

[0072] 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.

[0073] Dans une deuxième variante avantageuse, le sirop (méth)acrylique liquide comprend un mélange de deux polymères (méth)acryliques P1.

[0074] 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.

[0075] 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.

[0076] Ces stabilisants peuvent notamment être choisis parmi l'hydroquinone (HQ), le monométhyléther 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).

[0077] Ces stabilisants peuvent être présents, dans le sirop (méth)acrylique liquide, en une proportion non supérieure à 5 parties en poids, avantageusement non supérieure à 4 parties en poids et préférentiellement en une proportion comprise entre 0,3 et 3 parties

en poids, par 100 parties en poids du ou des polymères (méth)acryliques P1 et du ou des monomères (méth)acryliques M1.

[0078] **En ce qui concerne le monomère (méth)acrylique (M2)**, le monomère est multifonctionnel. De préférence le monomère (méth)acrylique (M2) est choisi parmi un composé comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques. Le monomère (méth)acrylique (M2) peut également être choisi parmi un mélange d'au moins deux composés (M2a) et (M2b) comprenant chacun au moins deux fonctions (méth)acryliques.

[0079] Le monomère (méth)acrylique (M2) peut être choisi parmi le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol ; le diméthacrylate de 1,4-butanediol ; le diacrylate de 1,6-hexanediol ; le diméthacrylate de 1,6-hexanediol ; le diméthacrylate de diéthylèneglycol ; le diacrylate de dipropylèneglycol ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (10) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (2) ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (3) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (3) ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (4) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (4) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé ; le diméthacrylate de bisphénol éthoxylé (10) ; le diméthacrylate d'éthylèneglycol ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (200) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol 400 ; le diacrylate de néopentylglycol propoxylé (2) ; le diacrylate de tétraéthylèneglycol ; le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol ; le diacrylate de tricyclodécanediméthanol ; le diméthacrylate de tricyclodécanediméthanol ; le diacrylate de triéthylèneglycol ; le diméthacrylate de triéthylèneglycol ; le diacrylate de tripropylèneglycol ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (15) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (6) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (9) ; le triacrylate de pentaérythritol éthoxylé 5 ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (20) ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (5,5) ; le triacrylate de pentaérythritol ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane ; le triméthacrylate de triméthylolpropane ; le triacrylate d'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle) ; le tétraacrylate de ditriméthylolpropane ; le pentaacrylate de dipentaérythritol ; le tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé (4) ; le tétraacrylate de pentaérythritol ; l'hexaacrylate de dipentaérythritol ; le diacrylate de 1,10-décanediol ; le diacrylate de 1,3-butylèneglycol ; le diacrylate de 1,4-butanediol ; le diacrylate de 1,9-nonanediol ; l'acrylate de 2-(2-vinyloxyéthoxy)éthyle ; le diacrylate de 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol ; le diacrylate de 2-méthyl-1,3-propanediol ;

l'éthoxyacrylate de 2-méthyl-1,3-propanediyle ; le diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentanediol ; le diacrylate de cyclohexanediméthanol alcoxylé ; le diacrylate d'hexanediol alcoxylé ; le diacrylate de cyclohexanediméthanol ; le diacrylate de cyclohexanediméthanol éthoxylé ; le diacrylate de diéthylèneglycol ; le diacrylate de dioxaneglycol ; l'hexaacrylate de dipentaérythritol éthoxylé ; le triacrylate de glycérol éthoxylé ; le diacrylate de néopentylglycol éthoxylé ; le diacrylate d'hydroxypivalate d'hydroxypivalyle ; le diacrylate de néopentylglycol ; le diacrylate de poly(tétraméthylèneglycol) ; le diacrylate de polypropylèneglycol 400 ; le diacrylate de polypropylèneglycol 700 ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé propoxylé (6) ; le diacrylate d'éthylèneglycol propoxylé ; le tétraacrylate de pentaérythritol propoxylé (5) ; et le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé ; ou des mélanges correspondants.

- [0080] Le monomère (méth)acrylique (M2) peut être présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,01 et 5 phr en poids, pour 100 parties d'un sirop (méth)acrylique liquide, plus préférablement entre 0,1 et 4,5 phr, encore plus préférablement entre 0,1 et 4 phr et avantageusement entre 0,1 et 3 phr .
- [0081] Dans un premier mode de réalisation préféré, le monomère (méth)acrylique (M2) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,1 et 5 phr et est choisi parmi un composé comprenant deux fonctions (méth)acryliques.
- [0082] Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le monomère (méth)acrylique (M2) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,1 et 5 phr et est choisi parmi un mélange de composés comprenant deux fonctions (méth)acryliques.
- [0083] Dans un troisième mode de réalisation préféré, le monomère (méth)acrylique (M2) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,1 et 4 phr et est choisi parmi un mélange de composés comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques.
- [0084] Dans un quatrième mode de réalisation préféré, le monomère (méth)acrylique (M2) est présent dans la composition (méth)acrylique MC1 entre 0,1 et 3 phr et est choisi parmi un mélange de composés comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques. Au moins un composé du mélange comprend seulement deux fonctions (méth)acryliques et présente au moins 50 % en poids du mélange de monomère (méth)acrylique (M2), préférablement au moins 60 % en poids.
- [0085] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut également comprendre une charge minérale C.
- [0086] La charge minérale C peut notamment comprendre une charge C1 choisie parmi le quartz, le granite, le marbre, le feldspath, l'argile, le verre, des céramiques, le mica, le graphite, des silicates, des carbonates, des carbures, des sulfates, des silicates, des hydroxydes, des oxydes métalliques, des métaux et des mélanges correspondants.
- [0087] Selon un mode de réalisation particulier, la charge C1 est sous forme de poudre.

- [0088] Une telle poudre peut être formée, par exemple, à partir de particules, parmi lesquelles au moins 50 % en nombre possèdent une taille moyenne de particule, notée D_{50} , inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure ou égale à 20 μm et préférentiellement inférieure ou égale à 5 μm .
- [0089] Lorsque la charge C1 est choisie parmi des sulfates, ce sulfate ou ces sulfates peuvent être choisis parmi des sulfates de métal alcalin et de métal alcalino-terreux, préférentiellement le sulfate de magnésium, le sulfate de calcium, sulfate de strontium et le sulfate de baryum.
- [0090] Lorsque la charge C1 est choisie parmi des oxydes métalliques, cet oxyde métallique ou ces oxydes métalliques peuvent être choisis parmi l'alumine Al_2O_3 , hydratée ou non, l'oxyde de baryum BaO , la silice SiO_2 , l'oxyde de magnésium MgO et l'oxyde de calcium CaO .
- [0091] Selon un premier mode de réalisation préféré, l'oxyde métallique est la silice SiO_2 . Cette silice peut notamment être une silice cristalline broyée ou une silice amorphe.
- [0092] Lorsque la charge C1 est choisie parmi des carbonates, ce ou ces carbonates peuvent être choisis parmi le carbonate de calcium (craie), le carbonate de magnésium, le carbonate de sodium et le carbonate de potassium.
- [0093] Lorsque la charge C1 est choisie parmi des silicates, ce ou ces silicates peuvent être choisis parmi le silicate de calcium, le silicate de sodium, le silicate de potassium et le silicate de magnésium.
- [0094] Dans une variante de l'invention, la charge minérale C peut également en outre comprendre du trihydrate d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, noté C2, et/ou des agents de renforcement, notés C3.
- [0095] La présence de trihydrate d'aluminium C2 rend possible en particulier d'améliorer l'usinage du matériau composite obtenu à partir de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention MC1 et également les propriétés de résistance au feu de ce matériau.
- [0096] Selon un mode de réalisation particulier, le trihydrate d'aluminium C2 est sous la forme de particules, parmi lesquelles au moins 50 % en nombre possèdent une taille moyenne de particule, notée D_{50} , inférieure ou égale à 50 μm , avantageusement inférieure ou égale à 20 μm et préférentiellement inférieure ou égale à 5 μm .
- [0097] Les agents de renforcement C3 peuvent notamment être sous la forme de fibres ou de billes. Ces fibres peuvent être naturelles ou synthétiques, et courtes ou longues.
- [0098] Dans une variante avantageuse de l'invention, les agents de renforcement C3 peuvent être choisis parmi des tissus de verre, des fibres de verre et des billes de verre.
- [0099] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention comprend de 20 parties en poids à 300 parties en poids de charge minérale C pour 100 parties en poids du sirop (méth)acrylique liquide.

- [0100] Selon un mode de réalisation particulier, la composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention comprend de 30 parties en poids à 280 parties en poids, avantageusement de 50 parties en poids à 250 parties en poids, préférentiellement de 60 parties en poids à 230 parties en poids, plus préférentiellement de 80 parties en poids à 200 parties en poids et encore plus préférentiellement de 100 parties en poids à 200 parties en poids de charge minérale C.
- [0101] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention, peut également être utilisée pour l'imprégnation d'un substrat fibreux ou pour être mélangée avec des fibres courtes.
- [0102] **En ce qui concerne le copolymère à blocs BC1**, il peut être choisi parmi un copolymère à blocs thermoplastique.
- [0103] Avantageusement, le copolymère à blocs est amorphe. Plus avantageusement, le copolymère à blocs ne comprend aucun bloc semi-cristallin ou cristallin.
- [0104] Le copolymère à blocs BC1 comprend au moins un bloc possédant une température de transition vitreuse T_v inférieure à 20 °C, préférentiellement inférieure à 10 °C, et plus préférentiellement inférieure à 0 °C.
- [0105] Préférentiellement l'un parmi les au moins autres blocs possède une température de transition vitreuse T_v supérieure à 20 °C, préférentiellement supérieure à 30 °C, plus préférentiellement supérieure à 40 °C et encore plus préférentiellement supérieure à 50 °C.
- [0106] Le plus préférentiellement, le copolymère à blocs thermoplastique est un copolymère à blocs acrylique thermoplastique. Cela signifie qu'au moins 30 % en poids, préférentiellement 40 % en poids et plus préférentiellement 50 % en poids des monomères à l'intérieur du copolymère à blocs acrylique thermoplastique sont des monomères de (méth)acrylate d'alkyle.
- [0107] Préférentiellement, le copolymère à blocs acrylique thermoplastique a une formule générale $(A)_nB$ dans laquelle :
- n est un entier supérieur ou égal à 1,
 - A est : un homopolymère ou copolymère acrylique ou méthacrylique ou styrénique possédant une T_v supérieure à 50 °C, préférentiellement supérieure à 80 °C, ou un polystyrène, ou un copolymère acrylique/styrène ou méthacrylique/styrène ;
 - B est un homopolymère ou copolymère acrylique ou méthacrylique possédant une T_v inférieure à 20 °C, préférentiellement inférieure à 10 °C et plus préférentiellement inférieure à 0°C.
- [0108] Préférentiellement, dans le bloc A, le monomère est choisi parmi le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de phényle, le méthacrylate de benzyle, le méthacrylate d'isobornyle, le styrène (Sty) et l'alpha-méthylstyrène et des mélanges correspondants. Plus préférentiellement, le bloc A est PMMA ou PMMA copolymérisé avec

des comonomères acryliques ou méthacryliques ou un polystyrène (PS) ou PS modifié avec des comonomères styréniques.

- [0109] Préféablement le bloc B comprend des monomères choisis parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle (BuA), l'acrylate d'éthylhexyle et le méthacrylate de butyle et des mélanges correspondants, plus préféablement l'acrylate de butyle, lesdits monomères représentant au moins 50 % en poids, préféablement 70 % en poids du bloc B.
- [0110] En outre, les blocs A et/ou B peuvent comprendre d'autres comonomères acryliques ou méthacryliques portant divers groupes fonctionnels chimiques connus d'un homme du métier, par exemple des groupes fonctionnels acide, amide, amine, hydroxyle, époxy ou alcoxy. Le bloc A peut également incorporer des groupes, tels que l'acide acrylique (AA) ou l'acide méthacrylique (MAA), afin d'augmenter la résistance thermique de celui-ci.
- [0111] Des comonomères tels que le styrène peuvent également être incorporés dans le bloc B afin de décaler l'indice de réfraction par rapport au bloc A.
- [0112] Préféablement, ledit copolymère à blocs acrylique thermoplastique possède une structure choisie parmi : ABA, AB, A₃B et A₄B.
- [0113] Le copolymère à blocs acrylique thermoplastique, par exemple, peut être l'un des copolymères triblocs suivants : pMMA-pBuA-pMMA, p(MMAcoMAA)-pBuA-p(MMAcoMAA), pMMA-p(BuAcoSty)-pMMA, p(MMAcoMAA)-p(BuAcoSty)-p(MMAcoMAA) et pMMA-p(BuAcoAA)-pMMA. Dans un premier mode de réalisation préféré, le copolymère à blocs est de type MMA (PMMAcoMAA)-p(BuAcoSty)-P(MMAcoMAA).
- [0114] Il est également connu d'un homme de l'art que les polymères du type PMMA peuvent comprendre de petites quantités de comonomères acrylate afin d'améliorer la stabilité thermique de ceux-ci. Le terme « petit » signifie moins de 9 % en poids, préféablement moins de 7 % en poids et plus préféablement moins de 6 % en poids.
- [0115] Le bloc B représente de 10 % en poids à 85 % en poids du poids total du copolymère à blocs BC1, préféablement de 25 % en poids à 75 % en poids et plus préféablement de 35 % en poids à 65 % en poids.
- [0116] Le copolymère à blocs BC1 a une masse molaire moyenne en poids comprise entre 10 000 g/mole et 500 000 g/mole, préféablement entre 20 000 g/mole et 300 000 g/mole et plus préféablement entre 20 000 g/mole et 200 000 g/mole.
- [0117] Les copolymères à blocs participant à la composition de l'invention peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) ou par polymérisation anionique ; le procédé le plus adapté selon le type de copolymère devant être fabriqué sera choisi.
- [0118] Si le procédé est CRP, il peut être en particulier en présence de nitroxydes, pour les

copolymères à blocs de type (A)_nB et la polymérisation radicalaire anionique ou de type nitroxyde, pour les structures de type ABA, telles que le copolymère tribloc.

- [0119] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention comprend également un initiateur de polymérisation, dont la fonction est d'assurer le commencement de la polymérisation des monomères (méth)acryliques M1 et M2.
- [0120] L'initiateur de polymérisation peut être choisi parmi des peroxydes organiques, des peroxyesters, des peroxyacétals et des composés de type azo.
- [0121] L'initiateur de polymérisation peut en particulier comprendre de 2 à 30 atomes de carbone et peut être choisi, par exemple, parmi peroxyneodécanoate de tert-amyle, peroxydicarbonate di(sec-butyle), peroxydicarbonate de diisopropyle, peroxyneodécanoate de tert-butyle, peroxydicarbonate de bis(2-éthylhexyle), peroxy-pivalate de tert-amyle, peroxy-pivalate de tert-butyle, bis(3,5,5-triméthylhexanoyl)-peroxyde, 2,5-diméthyl-2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)hexane, peroxy-2-éthylhexanoate de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, peroxy-2-éthylhexanoate de tert-amyle, peroxy-2-éthylhexanoate de tert-butyle, peroxydiéthylacétate de tert-butyle, peroxyisobutyrate de tert-butyle, tert-amylperoxy-1-méthoxycyclohexane, 1,1-di(tert-amylperoxy)cyclohexane, 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane, 1,1-di(tert-butylperoxy)cyclohexane, peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-amyle, peroxy-2-éthylhexylcarbonate de tert-butyle, peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-amyle, peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle, peroxyacétate de tert-amyle, peroxyacétate de tert-butyle, 2,2-di(tert-butylperoxy)butane, 2,2-di(tert-amylperoxy)butane, peroxybenzoate de tert-amyle, peroxybenzoate de tert-butyle, 4,4-di(tert-butylperoxy)valérate de butyle, 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, tert-butylcumyl-peroxyde, di-tert-amyl-peroxyde, di-tert-butyl-peroxyde, 1,1,3,3-tétraméthylbutyl-hydroperoxyde, hydroperoxyde de 3,5-diisopropylbenzène, hydroperoxyde de cumène et des mélanges correspondants.
- [0122] La composition (méth)acrylique selon l'invention peut comprendre de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'initiateur de polymérisation.
- [0123] Selon un mode de réalisation particulier, la composition (méth)acrylique 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 par 100 parties en poids du sirop (méth)acrylique liquide.
- [0124] Ce qui a juste été décrit pour un initiateur de polymérisation est entièrement transposable à un système d'initiateur, un tel système étant constitué d'un initiateur de polymérisation et d'un activateur ou accélérateur de polymérisation.
- [0125] La composition (méth)acrylique selon l'invention peut également effectivement

comprendre en outre un activateur ou accélérateur de polymérisation.

- [0126] Selon un mode de réalisation particulier, la composition (méth)acrylique selon l'invention comprend de 0,01 partie en poids à 1 partie en poids, avantageusement de 0,02 partie en poids à 0,9 partie en poids et préférablement de 0,03 partie en poids à 0,7 partie en poids d'activateur ou accélérateur de polymérisation par 100 parties en poids du sirop (méth)acrylique.
- [0127] La présente invention concerne un procédé pour la fabrication d'une composition (méth)acrylique MC1.
- [0128] Selon l'invention, ce procédé comprend les étapes : i) mise à disposition des composants a) à d) ou a) à e) et ii) mélange des composants a) à d) ou a) à e).
- [0129] L'étape ii) du procédé de fabrication selon l'invention est réalisée en mélangeant tous les composés compris dans la composition (méth)acrylique MC1, en prenant soin de préparer, d'abord, le sirop (méth)acrylique liquide et ensuite d'introduire, dans ce sirop (méth)acrylique, les monomères (méth)acryliques M2 et le copolymère à blocs BC1 et, le cas échéant, l'activateur ou accélérateur de polymérisation, et également la charge minérale C, l'initiateur de polymérisation étant introduit en dernier.
- [0130] Dans un mode de réalisation, le copolymère à blocs BC1 est sous forme de particules afin d'avoir une dispersion et dissolution plus faciles. Les particules possèdent préférablement une taille moyenne de particule en poids plus petite que 800 μm . Plus préférablement, la taille moyenne de particule en poids est comprise entre 40 μm et 500 μm et encore plus préférablement entre 50 μm et 300 μm .
- [0131] Ce mélange peut être manuel ou peut être réalisé en utilisant un mélangeur.
- [0132] Éventuellement, le mélange est réalisé sous un vide léger de sorte à éliminer les gaz de réaction, typiquement entre 80 mbars et 1 bar, avantageusement entre 100 mbars et 1 bar, plus avantageusement entre 500 mbars et 900 mbars, 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.
- [0133] D'autres procédés de dégazage sont possibles.
- [0134] 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.
- [0135] 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.
- [0136] Préférablement, 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 7 000 Pa*s, plus préférablement de 50 mPa*s à 5 000 Pa*s, encore plus préférablement de 50 mPa*s à 2 500 Pa*s, même encore plus préférablement de 50 mPa*s à 1 000 mPa*s, même

encore plus préférablement entre 50 mPa*s et 500 Pa*s, avantageusement entre 50 mPa*s et 20 000mPa*s et plus avantageusement entre 50 mPa*s et 15 000mPa*s.

[0137] La présente invention concerne, dans un aspect supplémentaire, un matériau composite.

[0138] Selon l'invention, ce matériau composite est obtenu par polymérisation d'une composition (méth)acrylique MC1 telle que définie ci-dessus comprenant les composés a) à e).

[0139] Selon l'invention, le matériau composite est tel que défini ci-dessus, c'est à dire qu'il est obtenu par polymérisation d'une composition (méth)acrylique MC1 conformément à ce qui a juste été décrit, notamment en ce qui concerne les caractéristiques liées à la composition (méth)acrylique MC1, les caractéristiques avantageuses de cette composition (méth)acrylique MC1 pouvant être prises seules ou en combinaison.

[0140] L'invention concerne également les utilisations de la composition (méth)acrylique MC1 et du matériau composite tel que défini ci-dessus, les caractéristiques avantageuses de cette composition (méth)acrylique et de ces matériaux composites pouvant être prises seules ou en combinaison.

[0141] La composition (méth)acrylique MC1 selon l'invention peut être utilisée pour la fabrication de pièces composites, notamment avec une matrice thermoplastique.

[0142] La composition (méth)acrylique MC1 et les matériaux composites selon l'invention peuvent être utilisés dans de nombreux secteurs et notamment dans le secteur du logement, des véhicules à moteur, des chemins de fer, des sports, de l'industrie aéronautique, de l'aérospatial, photovoltaïque ou éolien, et dans des applications marines et des applications médicales.

[0143] La composition (méth)acrylique MC1 peut être utilisée pour préparer un composite minéral (méth)acrylique et le matériau composite dans un mode de réalisation est un composite minéral (méth)acrylique.

[0144] À titre d'exemple, dans le secteur du logement, ces matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication d'équipements de salle de bains et/ou de cuisine, tels que des plans de travail, des éviers de cuisine, des vasques de salle de bains, des receveurs de douche, des baignoires ou de parois de douche.

[Procédés]

[0145] 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/mole pour respectivement le poids moléculaire en nombre et moyen M_n et M_w . Pour la mesure la concentration est de 1 g/L.

[0146] La viscosité des compositions (méth)acryliques comprenant au moins les composants

a), b), c) et d) est mesurée avec un viscosimètre Brookfield à 23 °C, selon la norme ISO 2555:2018 « Plastiques - Résines à l'état liquide ou en émulsions ou dispersions - Détermination de la viscosité apparente par la méthode du viscomètre rotatif de type mono cylindre ».

La brillance est mesurée selon la norme ASTM D523 « Méthode d'essai standard pour la brillance spéculaire ». La mesure est faite sur des échantillons qui ont été maintenus 24 h à une humidité de 50 % $\pm$ 10 % à une température de 23 °C $\pm$ 2 °C. La mesure est faite devant un fond noir.

Exemples

[0147] Les composés utilisés pour la préparation des diverses compositions (méth)acryliques sont les suivants :

- 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,
- en tant que monomères (méth)acryliques M1 : un méthacrylate de méthyle stabilisé avec du monométhyléther d'hydroquinone,
- en tant que charge minérale C : du trihydroxyde d'aluminium - Al(OH)₃,
- en tant que monomère (méth)acrylique M2 : un diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA) de Sartomer sous le nom SR 206,
- en tant qu'initiateur de polymérisation : le peroxy maléate de tert-Butyle de la société Pergan sous le nom Peroxan PM-25 S,
- en tant que copolymère à blocs BC1 : un copolymère tribloc comprenant un bloc central de poly(acrylate de butyle-co-styrène) et deux blocs latéraux de poly(méthacrylate de méthyle) préparé selon le procédé décrit par exemple dans les documents EP1468029 et EP1526138. De tels copolymères sont disponibles auprès d'Arkema sous le nom Nanostrength®.

[0148] Un sirop S1 est préparé d'abord par dissolution de 25 parties en poids du PMMA (BS520, un copolymère de MMA comprenant de l'acrylate d'éthyle en tant que co-monomère) en tant que P1 dans 75 parties en poids de méthacrylate de méthyle en tant que M1, qui est stabilisé avec MEHQ (éther monométhyle d'hydroquinone).

[0149] Le sirop S1 est utilisé pour préparer la composition des exemples de l'invention et des exemples comparatifs par ajout de composés additionnels.

[0150] À 100 parties de sirop S1 alors 0,6 partie en poids de SR206 sont ajoutées en tant que M2. Différentes quantités de copolymère à blocs BC1 sont ajoutées en tant que BC1 et sont dissoutes sous agitation pendant 15 min à 25 °C dans le sirop S1.

[0151] Également 400 ppm de tétrakis(3-mercaptopropionate) de pentaérythritol (PETMP) sont ajoutés.

[0152] Ensuite 173,7 phr d'ATH en tant que charge minérale C sont ajoutés. 1 phr de BYK 969 sont également ajoutés.

[0153] Finalement, 0,76 phr de CaOH anhydre en tant qu'accélérateur et 1,34 de Peroxan PM-25 S en tant qu'initiateur sont ajoutés.

[0154] Tableau 1 - compositions préparées en phr sauf indication contraire
[Tableaux1]

Composition méthacrylique	(comparatif)	1 (selon l'invention)	2 (selon l'invention)
M1 + P1	100	100	100
BC1	0	2	5
EGDMA (M2)	0,6	0,6	0,6
PETMP	400 ppm	400 ppm	400 ppm
ATH	173,7	173,7	173,7
Initiateur	1,34	1,34	1,34
Accélérateur	0,76	0,76	0,76
BYK969	1	1	1

[0155] Les mélanges du tableau 1 sont polymérisés de deux manières.

[0156] Dans une première manière, 250 g de chaque composition sont préparés dans un récipient et la température est mesurée à l'aide d'un capteur thermique afin de mesurer la température en fonction du temps pour suivre la cinétique et la chaleur générées par la réaction de polymérisation exothermique.

[0157] Dans une deuxième manière, un composite est préparé sous forme d'une plaque. Les mélanges de réaction sont versés entre deux plaques de verre d'une dimension de 27 cm x 27 cm séparées par un joint. La plaque finale possède une épaisseur de 4 mm. La brillance de chaque plaque est mesurée à 85°.

[0158] La température en fonction du temps pendant la polymérisation est présentée dans les figures 1 et 2. Les figures 1 et 2 représentent le même résultat, mais pour une meilleure visibilité des points respectifs, la figure 2 montre seulement une partie de la [Fig.1] globale. Les figures 1 et 2 montrent que la température pour l'exemple 1 (losange), l'exemple 2 (triangle) selon l'invention et l'exemple comparatif (carré). Le pic de la température pour les exemples 1 et 2 est bien plus bas que l'exemple comparatif. La température pour les exemples 1 et 2 est réduite à un niveau plus bas de température bien plus rapidement que dans l'exemple comparatif. Ceci signifie une meilleure maîtrise de la réaction de polymérisation exothermique, une cinétique plus rapide et un

procédé impliquant des temps de cycle réduits.

[0159] La brillance des plaques est mesuré.

[0160] Tableau 2 - mesures de la brillance sur les plaques obtenues à partir des compositions respectives

[Tableaux2]

Composition méthacrylique	(comparatif)	1 (selon l'invention)	2 (selon l'invention)
Brillant à 85°	37,7	12	6,6

[0161] Le tableau 2 montre une brillance bien plus faible pour les composites obtenus avec la composition (méth)acrylique selon l'invention. Ainsi, le composite obtenu avec une charge minérale possède un aspect de surface comme un matériau naturel.

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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,
 - (c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,
 - (d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et
 - (e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation.
- [Revendication 2] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre
- (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C
- [Revendication 3] Composition (méth)acrylique MC1 selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre
- (e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation.
- [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 ou un mélange correspondant, 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 3, caractérisée en ce que le copolymère à blocs BC1 comprend au moins un bloc possédant une température de transition vitreuse T_v inférieure à 20 °C et au moins un autre bloc possédant une température de transition vitreuse T_v supérieure à 20 °C.

- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère à blocs BC1 est un copolymère à blocs acrylique thermoplastique.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la charge C comprend une charge C1 choisie parmi le quartz, le granite, le marbre, le feldspath, l'argile, le verre, des céramiques, le mica, le graphite, des silicates, des carbonates, des carbures, des sulfates, des silicates, des hydroxydes, des oxydes métalliques, des métaux et des mélanges correspondants.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère est choisi parmi le diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol ; le diméthacrylate de 1,4-butanediol ; le diacrylate de 1,6-hexanediol ; le diméthacrylate de 1,6-hexanediol ; le diméthacrylate de diéthylèneglycol ; le diacrylate de dipropylèneglycol ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (10) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (2) ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (3) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (3) ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé (4) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé (4) ; le diméthacrylate de bisphénol A éthoxylé ; le diméthacrylate de bisphénol éthoxylé (10) ; le diméthacrylate d'éthylèneglycol ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (200) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (400) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; le diméthacrylate de polyéthylèneglycol (600) ; le diacrylate de polyéthylèneglycol 400 ; le diacrylate de néopentylglycol propoxylé (2) ; le diacrylate de tétraéthylèneglycol ; le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol ; le diacrylate de tricyclodécanediméthanol ; le diméthacrylate de tricyclodécanediméthanol ; le diacrylate de triéthylèneglycol ; le diméthacrylate de triéthylèneglycol ; le diacrylate de tripropylèneglycol ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (15) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (6) ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (9) ; le triacrylate de pentaérythritol éthoxylé 5 ; le triacrylate de triméthylolpropane éthoxylé (20) ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (5,5) ; le triacrylate de pentaérythritol ; le triacrylate de glycéryle propoxylé (3) ; le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé (3) ; le tri-

acrylate de triméthylolpropane ; le triméthacrylate de triméthylolpropane ; le triacrylate d'isocyanurate de tris(2-hydroxyéthyle) ; le tétraacrylate de ditriméthylolpropane ; le pentaacrylate de dipentaérythritol ; le tétraacrylate de pentaérythritol éthoxylé (4) ; le tétraacrylate de pentaérythritol ; l'hexaacrylate de dipentaérythritol ; le diacrylate de 1,10-décane-1,9-diol ; le diacrylate de 1,3-butylène-1,2-diol ; le diacrylate de 1,4-butanediol ; le diacrylate de 1,9-nonanediol ; l'acrylate de 2-(2-vinyloxyéthoxy)éthyle ; le diacrylate de 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol ; le diacrylate de 2-méthyl-1,3-propanediol ; l'éthoxyacrylate de 2-méthyl-1,3-propanediol ; le diacrylate de 3-méthyl-1,5-pentanediol ; le diacrylate de cyclohexanediméthanol alcoxylé ; le diacrylate d'hexanediol alcoxylé ; le diacrylate de cyclohexanediméthanol ; le diacrylate de cyclohexanediméthanol éthoxylé ; le diacrylate de diéthylène-1,2-diol ; le diacrylate de dioxanediol ; l'hexaacrylate de dipentaérythritol éthoxylé ; le triacrylate de glycérol éthoxylé ; le diacrylate de néopentylglycol éthoxylé ; le diacrylate d'hydroxypivalate d'hydroxypivalyle ; le diacrylate de néopentylglycol ; le diacrylate de poly(tétraméthylène-1,3-diol) ; le diacrylate de polypropylène-1,2-diol 400 ; le diacrylate de polypropylène-1,2-diol 700 ; le diacrylate de bisphénol A éthoxylé propoxylé (6) ; le diacrylate d'éthylène-1,2-diol propoxylé ; le tétraacrylate de pentaérythritol propoxylé (5) ; et le triacrylate de triméthylolpropane propoxylé ; et des mélanges correspondants.

[Revendication 9]

Procédé pour la préparation de la composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

i) la fourniture des composants suivants :

(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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,

(c) éventuellement de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,

(d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère

- (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et
 (e) éventuellement de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ; et
 ii) le mélange des composants a), b) et d) ou a) à d) ou a) à e).
- [Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
 (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C.
- [Revendication 11] Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il comprend en outre
 (e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation.
- [Revendication 12] Utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou préparée selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, pour préparer un matériau composite polymérique.
- [Revendication 13] Utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou préparée selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, pour imprégner un substrat fibreux.
- [Revendication 14] Utilisation d'une composition (méth)acrylique MC1, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ou préparée selon le procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, pour réduire le temps de cycle pour la préparation d'un matériau composite polymérique.
- [Revendication 15] Matériau composite obtenu par polymérisation d'une composition (méth)acrylique MC1 selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- [Revendication 16] Utilisation de dudit matériau composite selon la revendication 15, pour la fabrication d'équipements de salle de bains et/ou de cuisine, tels que des plans de travail, des éviers de cuisine, des vasques de salle de bains, des receveurs de douche, des baignoires ou des parois de douche.
- [Revendication 17] Procédé pour la fabrication d'un matériau composite, ledit procédé comprenant :
 i) la fourniture des composants suivants
 (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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,
- (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,
- (d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et
- (e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;
- ii) le mélange des composants a) à e).
- iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.

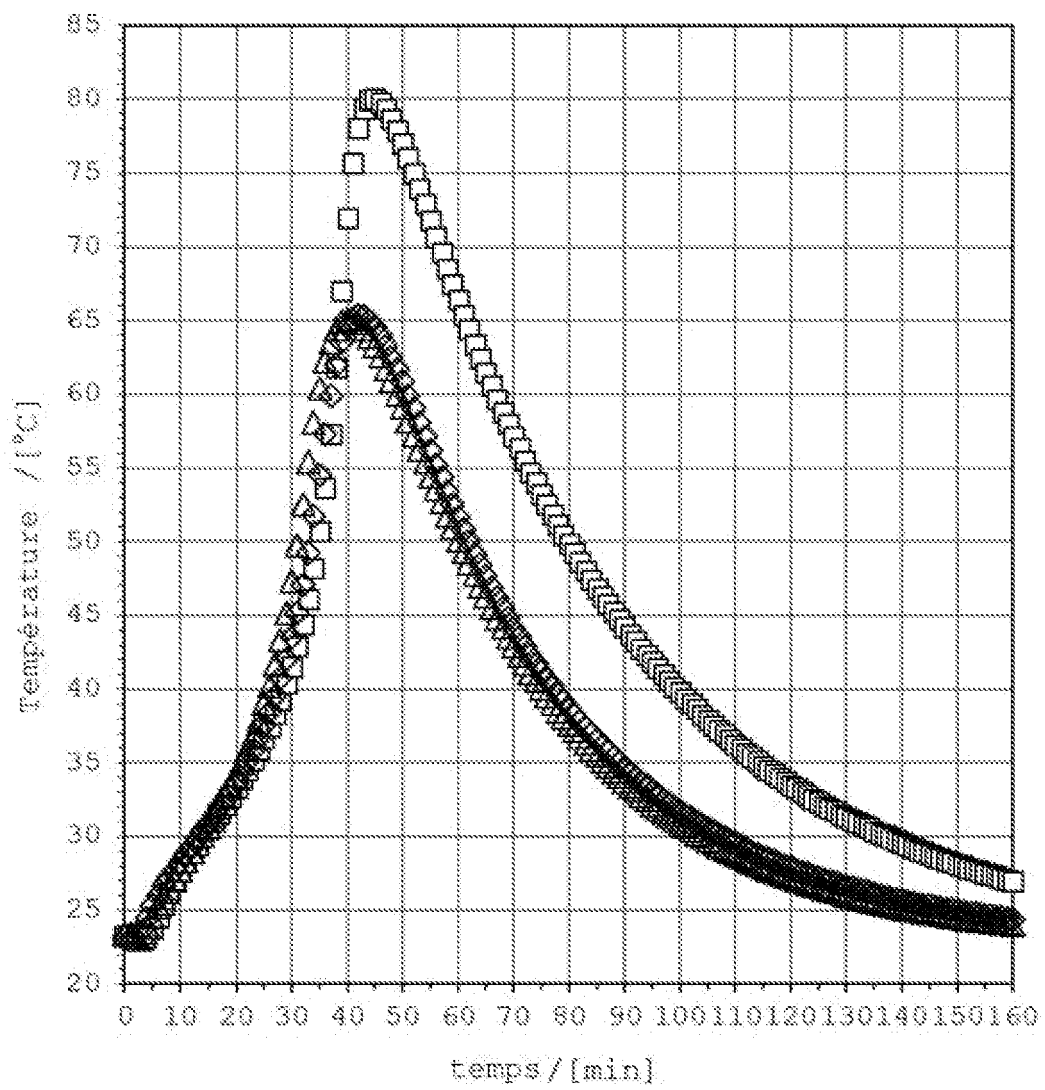
[Revendication 18]

Procédé pour la réduction du temps de cycle pour la préparation d'un matériau composite polymérique à partir d'une composition (méth)acrylique MC1, ledit procédé comprenant :

- i) la fourniture des composants suivants
 - (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 15 parties en poids d'un copolymère à blocs BC1,
 - (c) de 20 parties en poids à 300 parties en poids d'une charge minérale C,
 - (d) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un monomère (méth)acrylique M2, le monomère M2 comprenant au moins deux fonctions (méth)acryliques par monomère, et
 - (e) de 0,01 partie en poids à 5 parties en poids d'un initiateur de polymérisation ;
 - ii) le mélange des composants a) à e),
 - iii) la polymérisation de la composition (méth)acrylique MC1.

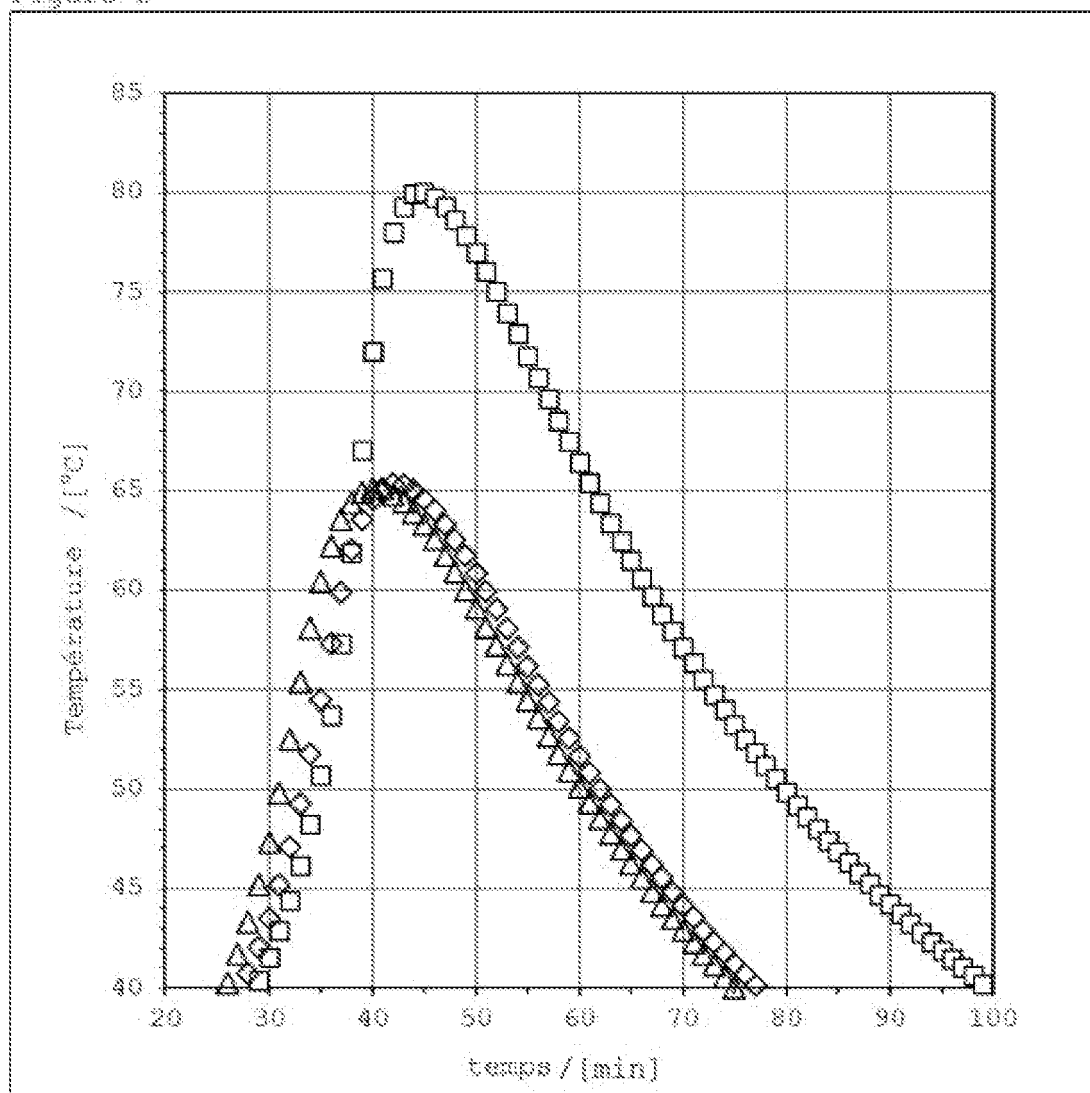
[Fig. 1]

Figure 1



[Fig. 1]

Figure 2



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 903965
FR 2114363

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 5 519 081 A (ASHTON DAVID P [GB] ET AL) 21 mai 1996 (1996-05-21)	1-5, 7-12, 15-17	C08L33/06 C08L47/00 C08K3/013
Y	* exemple 1 * * colonne 9, ligne 50 - ligne 52 * * colonne 4, ligne 9 - ligne 25 * -----	13	C08J5/04 C08J5/02
X	WO 2017/164120 A1 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 28 septembre 2017 (2017-09-28) * exemples 26,29 * -----	1, 3, 4, 6, 8, 9, 11, 12, 15, 17	
Y	JP 2020 116927 A (JAPAN COMPOSITE CO LTD) 6 août 2020 (2020-08-06) * alinéa [0177] * * alinéa [0024] * * alinéa [0090] - alinéa [0091] * * alinéa [0028] - alinéa [0029] * * alinéa [0059] - alinéa [0070] * -----	13	
A	US 2009/306301 A1 (GUERRET OLIVIER [FR] ET AL) 10 décembre 2009 (2009-12-10) * revendication 1 * * exemple 1 * * alinéa [0013] * -----	14, 18	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08F
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 septembre 2022		Flores de Paco, M	
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 2114363 FA 903965**

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 **07-09-2022**
 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 5519081	A	21-05-1996	AUCUN
WO 2017164120	A1	28-09-2017	CN 108884289 A 23-11-2018
		JP 6489210 B2 27-03-2019	
		JP WO2017164120 A1 29-03-2018	
		TW 201736409 A 16-10-2017	
		WO 2017164120 A1 28-09-2017	
JP 2020116927	A	06-08-2020	AUCUN
US 2009306301	A1	10-12-2009	AT 455808 T 15-02-2010
		CA 2590548 A1 15-06-2006	
		CN 101115778 A 30-01-2008	
		DK 1858939 T3 25-05-2010	
		EP 1858939 A1 28-11-2007	
		ES 2340188 T3 31-05-2010	
		FR 2879205 A1 16-06-2006	
		JP 5274840 B2 28-08-2013	
		JP 2008523191 A 03-07-2008	
		KR 20070088683 A 29-08-2007	
		PL 1858939 T3 30-06-2010	
		US 2009306301 A1 10-12-2009	
		WO 2006061523 A1 15-06-2006	