

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 068 977**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **17 56647**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 L 33/06** (2006.01), **C 08 J 3/12**, **C 08 L 33/00**,  
51/04, 63/00

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

⑫② **Date de dépôt** : 12.07.17.

⑫③ **Priorité** :

⑫④ **Date de mise à la disposition du public de la demande** : 18.01.19 Bulletin 19/03.

⑫⑤ **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire** : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ **Références à d'autres documents nationaux apparentés** :

**Demande(s) d'extension** :

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

⑦② **Inventeur(s)** : HAJJI PHILIPPE, PIRRI  
ROSANGELA, INOUBLI RABER et COUFFIN ALINE.

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

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

⑫④ **COMPOSITION COMPRENANT UN POLYMERE A PHASES MULTIPLES ET UN POLYMERE (METH)ACRYLIQUE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION.**

⑫⑤ La présente invention concerne une composition comprenant un polymère à phases multiples et un polymère (méth) acrylique, son procédé de préparation, et son utilisation.

En particulier, la présente invention concerne une composition comprenant un polymère à phases multiples, sous la forme de particules de polymère préparé par un procédé à phases multiples et un polymère (méth) acrylique, le polymère (méth) acrylique possédant un poids moléculaire moyen.

Plus particulièrement, la présente invention concerne une composition de polymère comprenant des particules de polymère préparées par un procédé à phases multiples comprenant au moins deux phases et un polymère (méth) acrylique ayant un poids moléculaire moyen, son procédé de préparation, sont utilisation en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des compositions de polymère pour des composites comprenant des résines thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques et des compositions et des articles comprenant celle-ci.

FR 3 068 977 - A1



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

5 **[Domaine de l'invention]**

[001] La présente invention concerne une composition comprenant un polymère à phases multiples et un polymère (méth)acrylique, son procédé de préparation, et son utilisation.

10 [002] En particulier, la présente invention concerne une composition comprenant un polymère à phases multiples, sous la forme de particules de polymère préparé par un procédé à phases multiples et un polymère (méth)acrylique, le polymère (méth)acrylique possédant un poids moléculaire moyen.

15 ~~[003] Plus particulièrement,~~ la présente invention concerne une composition de polymère comprenant des particules de polymère préparées par un procédé à phases multiples comprenant au moins deux phase et un polymère (méth)acrylique ayant un poids moléculaire moyen, son procédé de préparation, sont utilisation en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des compositions de polymère pour des composites comprenant des résines thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques et des compositions et des articles comprenant celle-ci.

**[Problème technique]**

25 [004] Les pièces ou produits mécaniques ou structurés ou les adhésifs structuraux qui doivent absorber des contraintes élevées pendant leur utilisation sont en grande partie fabriqués à partir de matériaux polymères. Bien que des pièces ou produits mécaniques ou structurés soient généralement des matériaux composites, les adhésifs structuraux peuvent être purement polymères. 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 renforcement présentant diverses architectures pour les propriétés mécaniques.

35 [005] 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 des matériaux homogènes et de leur faible densité.

5  
10 **[006]** 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  
15 polymère thermodurcissable.

**[007]** Les polymères thermodurcissables sont constitués de structures tridimensionnelles réticulées. La réticulation est obtenue par durcissement de groupes réactifs dans le composé dit prépolymère.  
20 Un durcissement peut être obtenu par exemple par chauffage des chaînes polymères afin de réticuler et durcir le matériau de manière permanente.

**[008]** Afin de préparer le matériau composite polymère, le prépolymère est mélangé avec l'autre composant, tel que des billes ou des fibres de verre, ou l'autre composant qui est mouillé ou imprégné puis durci. Des exemples de prépolymères ou de matériau de matrice pour polymères thermodurcissables sont des polyesters insaturés, des esters de vinyle, des époxy ou des phénoliques.

30 **[009]** Les résines thermodurcissables, une fois durcies, ont d'excellentes propriétés en termes de stabilité dimensionnelle, résistance mécanique, propriétés d'isolation électrique, résistance à la chaleur, résistance à l'eau et résistance chimique. De telles résines thermodurcissables sont, par exemple, des résines époxy ou  
35 des résines phénoliques. Cependant, de telles résines durcies présentent une faible solidité à la fracture et sont fragiles.

[010] Les polymères thermoplastiques consistent en des polymères linéaires ou ramifiés, qui ne sont pas réticulés. Les polymères thermoplastiques peuvent être chauffés afin de mélanger les constituants nécessaires (par exemple, un substrat fibreux et un polymère thermoplastique pour la matrice) pour la production du matériau composite, et être refroidis pour le durcissement. Le mouillage ou l'imprégnation correcte des fibres par le polymère thermoplastique ne peuvent être obtenus que si la résine thermoplastique est suffisamment fluide.

10 [011] Une autre méthode pour imprégner le substrat fibreux consiste à dissoudre le polymère thermoplastique dans un solvant organique ou utiliser un sirop à base de monomères ou d'un mélange de monomères et de polymères.

15 [012] Afin de garantir et d'obtenir des performances mécaniques satisfaisantes dans une large plage de température, les performances de résistance aux chocs de la matrice de polymère thermoplastique doivent être augmentées.

20 [013] Généralement, des modificateurs de résistance aux chocs sous la forme de particules de cœur-écorce sont préparés par un procédé à phases multiples, avec au moins une phase comprenant un polymère de type élastomère. Ensuite, les particules sont incorporées dans les polymères fragiles pour matériau composite ou l'une des phases pour les adhésifs structuraux, afin d'augmenter la résistance aux chocs du produit fini.

25 [014] Cependant, ces types de polymères à phases multiples ne sont pas faciles à disperser dans tous les types de résines ou polymères, en particulier dans une distribution homogène et/ou dans des quantités importantes ; par exemple dans des résines époxy ou des résines méthacryliques, mais également d'autres précurseurs de phases polymères ou monomères pour des composites et des adhésifs structuraux.

30 [015] Une bonne dispersion homogène est nécessaire pour satisfaire aux performances de résistance aux chocs.

35

[016] L'objectif de la présente invention est de proposer une composition de polymère à phases multiples qui est rapidement et

aisément dispersée dans des résines époxy réactives, des résines de polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères ou résines liquides tout en ayant une viscosité adaptée pour l'application souhaitée.

5

**[017]** Un objectif de la présente invention est en outre de proposer une composition de polymère à phases multiples qui est aisément dispersée dans des résines époxy réactives, des résines de polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères ou résines liquides sous la forme d'une poudre de polymère.

10

**[018]** Un objectif additionnel de la présente invention est de proposer une composition de polymère à phases multiples sous la forme d'une poudre de polymère sèche qui est aisément dispersée dans des résines époxy réactives, des résines de polyester ou des résines/polymères (méth) acryliques ou des monomères ou résines liquides.

15

**[019]** Un autre objectif de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'une composition de polymère à phases multiples qui est aisément dispersible dans des résines époxy réactives, des résines de polyester ou des résines/polymères (méth) acryliques ou des monomères ou résines liquides.

20

**[020]** Un autre objectif supplémentaire de la présente invention est un procédé de fabrication d'une composition de polymère à phases multiples sèche qui est aisément dispersible dans des résines époxy réactives, des résines de polyester ou des résines/polymères (méth)acryliques ou des monomères ou résines liquides.

25

**[021]** Un objectif additionnel est de proposer une composition de résine ou d'adhésif à résistance aux chocs modifiée, avec des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.

30

**[CONTEXTE DE L'INVENTION]**

**Art antérieur**

35

[022] Le document WO2016/102666 décrit une composition comprenant un polymère à phases multiples et son procédé de préparation. La composition comprend en outre un polymère (méth)acrylique qui a un poids moléculaire moyen en masse inférieur à 100 000 g/mol.

5

[023] Le document WO2016/102682 décrit une composition de polymère à phases multiples et son procédé de préparation. Le polymère à phases multiples comprend une dernière phase qui comprend un polymère (méth)acrylique qui a un poids moléculaire moyen en masse

10 inférieur à 100 000 g/mol.

[024] Le document FR 2934866 décrit une préparation de polymère de polymères cœur-écorce spécifiques avec une enveloppe fonctionnelle comprenant des monomères hydrophiles. Les polymères cœur-écorce sont

15 utilisés en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des polymères thermodurcis.

[025] Le document EP 1 632 533 décrit un procédé de production d'une résine époxy modifiée. La composition de résine époxy comporte des

20 particules de polymère de type caoutchouc dispersées dans celle-ci par un procédé qui met les particules en contact avec un milieu organique qui disperse les particules de caoutchouc.

[026] Le document EP 1 666 519 décrit un procédé de production d'une

25 particule de polymère élastomérique et un procédé de préparation d'une composition de résine contenant celle-ci.

[027] Le document EP 2 123 711 décrit une composition de résine thermodurcissable comportant des particules de polymère

30 caoutchouteuses dispersées dans celle-ci et un procédé de production de celle-ci.

[028] Aucun des documents de l'art antérieur ne décrit un polymère à phases multiples combiné avec un polymère (méth)acrylique ayant

35 un poids moléculaire moyen.

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

[029] De manière inattendue il a été découvert qu'une composition de polymère (PC1) comprenant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C

5 b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et

c) un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

caractérisé en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de  
10 la composition (PC1) font partie d'un polymère à phases multiples (MP1), caractérisée 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 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; peut être aisément dispersé dans un matériau de  
15 matrice polymère pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou ses précurseurs.

[030] De manière inattendue, il a été découvert qu'un procédé de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant les  
20 étapes de

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

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $B_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins  
30 60 °C

c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $C_m$ ) pour obtenir une couche dans la phases (C) comprenant un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins  
35 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 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; produit une composition de polymère sous la forme de particules de polymère qui sont aisément dispersées dans un matériau de matrice polymère pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou ses précurseurs.

**[031]** De manière inattendue, il a été découvert qu'un procédé de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant les étapes de

- 10 a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,
- 15 b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $B_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,
- 20 conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à phases multiples (MP1) et l'étape c) mélange du polymère à phases multiples (MP1) avec un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C
- 25 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 40 % en poids de la composition obtenue dans les étapes a), b) et c) ; produit une composition de polymère sous la forme de particules de polymère qui sont aisément dispersées dans
- 30 un matériau de matrice polymère pour des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou ses précurseurs.

**[032]** De manière inattendue il a été découvert qu'une composition de polymère (PC2) comprenant

- 35 i) un polymère (P1) et  
ii) une composition de polymère (PC1) comprenant

- a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C  
b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et  
5 c) un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

caractérisé en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à phases multiples (MP1), et caractérisé en ce que le polymère (C1) a un poids  
10 moléculaire moyen en masse Mw d'au moins 100 000 g/mol et que le composant c) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c) ; possède des propriétés de résistance aux chocs satisfaisantes.

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

**[033]** Selon un premier aspect, la présente invention concerne une composition de polymère (PC1) comprenant

- a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C  
20 b) une phases (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et  
c) un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

caractérisé en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de  
25 la composition (PC1) font partie d'un polymère à phases multiples (MP1), caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse Mw d'au moins 100 000 g/mol et que le composant c) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).

30

**[034]** Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant les étapes de

- a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un  
35 monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1)

ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C

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

c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $C_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (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 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).

**[035]** Dans un troisième aspect, la présente invention concerne un procédé de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant les étapes de

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

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

conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à phases multiples (MP1) et l'étape

c) mélange du polymère à phases multiples (MP1) avec 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 40 % en poids de la composition obtenue dans les étapes a), b) et c).

**[036]** Dans un quatrième aspect, la présente invention concerne une composition de polymère (PC2) comprenant

i) un polymère (P2) et

ii) une composition de polymère (PC1) comprenant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C

b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et

c) 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  $M_w$  inférieur à 100 000 g/mol et que le composant c) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).

**[037]** Le terme « poudre de polymère », dans le présent contexte, désigne un polymère comprenant des grains de poudre de l'ordre d'au moins 1  $\mu\text{m}$  obtenus par agglomération de particules primaires comprenant un polymère de l'ordre du nanomètre.

**[038]** Le terme « particule primaire », dans le présent contexte, désigne une particule de polymère sphérique comprenant une particule 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.

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

**[040]** Le terme « polymère thermoplastique », dans le présent contexte, désigne un polymère qui devient liquide ou qui devient plus liquide ou moins visqueux lorsqu'il est chauffé et qui peut prendre de nouvelles formes par application de chaleur et de pression.

**[041]** Le terme « poids moléculaire moyen », dans le présent contexte, désigne un poids moléculaire moyen en masse dans la plage de 100 000 g/mol à 1 000 000 g/mol.

**[042]** Le terme « polymère thermodurcissable », dans le présent contexte, se rapporte à un prépolymère à un état souple, solide ou visqueux qui se transforme de manière irréversible en un réseau polymère infusible et insoluble par durcissement.

5 **[043]** Le terme « composite 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.

10 **[044]** Le terme « copolymère », dans le présent contexte, signifie que les polymères sont constitués d'au moins deux monomères différents.

**[045]** « Polymère à phases multiples », dans le présent contexte, désigne un polymère formé de façon séquentielle par un procédé de polymérisation à phases multiples. Il est préféré un procédé de polymérisation en émulsion à phases multiples dans lequel le premier polymère est un polymère de première phase et le deuxième polymère est un polymère de deuxième phase, 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 phases qui sont différentes en termes de composition.

20 **[046]** Le terme « (méth)acrylique », dans le présent contexte, désigne tous les types de monomères acryliques et méthacryliques.

**[047]** Le terme « polymère (méth)acrylique », dans le présent  
25 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.

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

**[049]** 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  
35 jusqu'à y.

**[050]** En spécifiant qu'une plage est 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 de x et moins de y.

**[051] En ce qui concerne la composition de polymère (PC1) selon**

5 **l'invention**, celui-ci comprend a) un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C, b) un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et c) et un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C.

10 **[052]** Le composant c) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). De préférence, le 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  
15 de 25 % en poids et plus avantageusement moins de 20 % en poids.

**[053]** Le composant c) représente 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 poids, encore plus  
20 préférablement plus de 7 % en poids, avantageusement plus de 8 % en poids et plus avantageusement plus de 10 % en poids.

**[054]** Le composant c) représente entre 4 % en poids et 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c). De 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  
25 6 % en poids et 30 % en poids, encore plus préférablement entre 7 % en poids et moins de 30 % en poids, avantageusement entre 7 % en poids et moins de 25 % en poids et plus avantageusement entre 10 % en poids et moins de 20 % en poids.

30 **[055]** Au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à phases multiples (MP1).

**[056]** Au moins le composant a) et le composant b) sont obtenus par un procédé à phases multiples comprenant au moins deux phases ; et les deux polymères (A1) et (B1) forment un polymère à phases  
35 multiples.

[057] **Le polymère à phases multiples (MP1) de la composition (PC1)** selon l'invention comporte au moins deux phases qui sont différentes en termes de composition de polymère.

5 [058] Le polymère à phases 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 phase forme le cœur, la deuxième ou l'ensemble des phases suivantes, les écorces respectives. Un tel polymère à phases multiples, qui est également appelé particule de  
10 type cœur-écorce, est préféré.

[059] **Les particules selon l'invention**, qui sont les particules primaires, possèdent 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,  
15 plus préféablement entre 25 nm et 600 nm, encore plus préféablement entre 30 nm et 550 nm, à nouveau, encore plus préféablement 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  
20 primaires peuvent être agglomérées pour obtenir la poudre de polymère de l'invention.

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

[061] De préférence, la phase (A) est la première phase des au moins deux phases et la phase (B) comprenant le polymère (B1) est greffée sur la phase (A) comprenant le polymère (A1) ou une autre couche intermédiaire.

35 [062] Une autre phase peut également être présente avant la phase (A), de sorte que la phase (A) serait également une enveloppe.

**[063]** 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 d'acrylates d'alkyle et la phase (A) est la couche intérieure de la particule de polymère ayant la structure multicouche. En d'autres termes, la phase (A) comprenant le polymère (A1) est le cœur de la particule de polymère, Comme décrit schématiquement sur la figure 1.

**[064]** 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.

**[065]** 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 alkyl acryliques en C2 à C12 ou des mélanges de ceux-ci. Encore plus préférablement, le monomère acrylique dans le polymère (A1) comprend des monomères alkyl acryliques en C2 à C8 ou des mélanges de ceux-ci.

**[066]** 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.

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

**[068]** 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.

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

[070] 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  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , encore plus préférablement entre  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et avantageusement entre  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  et encore plus avantageusement entre  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

[072] 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 alkyl styrène, 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.

[073] Plus préférablement la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère (A1) comprenant au moins 50 % en poids de motifs polymères provenant de l'isoprène ou du butadiène est comprise entre  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , encore plus préférablement entre  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , avantageusement entre  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  et de manière préférée entre toutes entre  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

[074] 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  $T_g$  du polymère (A1) du deuxième mode de réalisation est comprise entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , encore plus préférablement entre  $-145\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

avantageusement entre  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  et, plus avantageusement, entre  $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**[075]** En ce qui concerne le polymère (B1), il peut être mentionné 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.

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

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

**[077]** 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  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

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

**[079]** De préférence, la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère (B1) est comprise entre  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La température de transition vitreuse du polymère (B1) est plus préférentiellement comprise entre  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , avantageusement entre  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  et plus avantageusement entre  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**[080]** De préférence, le polymère (B1) est greffé sur le polymère préparé dans la phase précédente.

**[081]** Dans certains modes de réalisation, le polymère (B1) est 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 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 polyéthylène glycol a un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mol à 10 000 g/mol.

5

**[082] En ce qui concerne le polymère (C1)**, celui-ci 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 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.

10

**[083] Le polymère (C1)** possède un poids moléculaire moyen en 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 500 000 g/mol et le plus avantageusement inférieur à 450 000 g/mol.

15

**[084]** 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, 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.

20

25

**[085]** De préférence, le polymère (C1) est un copolymère comprenant des monomères (méth)acryliques. Plus préférablement, le polymère (C1) est un polymère (méth)acrylique. Encore plus préférablement, le polymère (C1) comprend au moins 70 % en poids de monomères choisis parmi des (méth)acrylates d'alkyle en C1 à C12. Avantageusement, le polymère (C1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.

30

**[086]** De préférence, la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère (C1) est comprise entre 30 °C et 150 °C. La température de transition vitreuse du polymère (C1) est plus préférablement

35

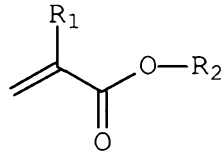
comprise entre 40 °C et 150°C, avantageusement entre 45 °C et 150°C et plus avantageusement entre 50°C et 150°C.

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

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

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

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



(1)

10 **[091]** dans laquelle R1 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.

**[092]** De préférence, le monomère fonctionnel est choisi parmi le (méth)acrylate de glycidyle, l'acide acrylique ou méthacrylique, les  
15 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 des (méth)acrylates de polyéthylène glycol facultativement quaternisés. De préférence, le groupe polyéthylène glycol des (méth)acrylates de  
20 polyéthylène glycol a un poids moléculaire dans la plage de 400 g/mol à 10 000 g/mol.

**[093]** Dans un premier mode de réalisation préféré, le polymère (C1) comprend de 80 % en poids à 100 % en poids de méthacrylate de  
25 méthyle, de préférence de 80 % en poids à 99,8 % en poids de méthacrylate de méthyle et de 0,2 % en poids à 20 % en poids d'un monomère d'acrylate d'alkyle en C1 à C8. 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.

30

**[094]** 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.

**[095]** 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)



**[096]** dans lequel, dans les deux formules (2) et (3), R<sub>1</sub> est choisi parmi H ou CH<sub>3</sub> ; et dans la formule (2) Y est O, R<sub>5</sub> 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<sub>4</sub> et/ou R<sub>3</sub> est H ou un radical aliphatique ou aromatique.

**[097]** 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.

25

**[098]** La particule de polymère primaire selon l'invention est obtenue par un procédé à phases multiples comprenant au moins deux phases. Au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à phases multiples (MP1).

**[0099]** De préférence, le polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C préparé pendant la phase (A), est préparé avant la phase (B) ou est la première phase du procédé à phases multiples.

5 **[0100]** De préférence, le polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 60 °C préparé pendant la phase (B) est préparé après la phase (A) du procédé à phases multiples.

10 **[0101]** 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.

15 **[0102]** De préférence, le polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C préparé pendant la phase (C) est préparé après la phase (B) du procédé à phases multiples.

**[0103]** Plus préférablement, le polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse supérieure à 30 °C préparé pendant la phase (C) est la couche externe de la particule de polymère primaire ayant la structure multicouche.

20 **[0104]** Des phases intermédiaires additionnelles peuvent être présentes, entre la phase (A) et la phase (B) et/ou entre la phase (B) et la phase (C).

25 **[0105]** 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 phases multiples (MP1).

30 **[0106]** 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 phases multiples.

**[0107]** Le rapport en poids  $r$  du polymère (C1) de la couche externe compris dans la phase (C) par rapport à la particule de polymère complète est d'au moins 5 % en poids, plus préférablement au moins 7 % en poids et encore plus préférablement au moins 10 % en poids.

35 **[0108]** Selon l'invention, le rapport  $r$  de la phase externe (C) comprenant le polymère (C1) par rapport à la particule de polymère complète est d'au plus 30 % en poids.

**[0109]** 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.

5 **[0110]** 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 phases multiples (MP1).

10 **[0111]** 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 phases (A) et (B) comprenant les polymères (A1) et (B1) respectivement sont présentes, une partie du polymère (B1) est greffée sur le polymère (A1). Plus préférentiellement  
15 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.

20 **[0112]** La température de transition vitreuse Tg des polymères respectifs peut être estimée, par exemple, par des procédés dynamiques tels que l'analyse thermomécanique.

**[0113]** Afin d'obtenir un échantillon des polymères respectifs (A1) et (B1), ceux-ci peuvent être préparés seuls, et non par un procédé  
25 à phases multiples, pour estimer et mesurer plus aisément la température de transition vitreuse Tg individuelle des polymères respectifs des phases respectives. Le polymère (C1) peut être extrait pour estimer et mesurer la température de transition vitreuse Tg.

30 **[0114]** 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  
35 dans la composition représentent moins de 2 % en poids de la composition.

[0115] 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  
5 préférablement, moins de 1,2 % en poids d'humidité.

[0116] L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymère et mesure la perte de poids.

[0117] La composition selon l'invention ne comprend aucun solvant  
10 volontairement ajouté. Enfin, le monomère résiduel de la polymérisation des monomères respectifs et l'eau ne sont pas considérés comme des solvants.

[0118] **En ce qui concerne un premier procédé préféré** de fabrication  
15 de la composition de polymère (PC1) selon l'invention, celui-ci comprend les étapes de

a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un  
monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche  
dans la phase (A) comprenant le polymère (A1) ayant une  
20 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 la phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une  
température de transition vitreuse d'au moins 60 °C

25 c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un  
monomère ou mélange de monomères ( $C_m$ ) pour obtenir une couche  
dans la phase (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  
30 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).

[0119] De préférence l'étape a) est conduite avant l'étape b).

[0120] Plus préférablement, l'étape b) est effectuée en présence du  
35 polymère (A1) obtenu dans l'étape a).

**[0121]** 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

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

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

15 c) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $C_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (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.

**[0122]** Avantageusement les étapes a), b) et c) sont conduites dans cet ordre.

20 **[0123]** 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), sont les mêmes que ceux définis précédemment. Les caractéristiques des polymères (A1),  
25 (B1) et (C1) respectivement, sont les mêmes que celles définies précédemment.

**[0124]** 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.

30 **[0125]** La récupération désigne une séparation partielle ou totale entre les phases aqueuse et solide, cette dernière comprenant la composition de polymère.

**[0126]** Plus préférablement, selon l'invention, la récupération de la composition de polymère est effectuée par coagulation ou par séchage  
35 par atomisation.

[0127] 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 polymères provenant de l'acrylate d'alkyle et la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère ayant la structure multicouche.

[0128] 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 la phase (A) est la couche la plus interne de la particule de polymère ayant la structure multicouche.

[0129] 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.

[0130] De préférence, l'étape de séchage e) est conduite si l'étape d) de récupération de la composition de polymère est effectuée par coagulation.

[0131] 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.

[0132] L'humidité d'une composition de polymère peut être mesurée avec une thermobalance.

[0133] 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.

[0134] **En ce qui concerne un deuxième procédé préféré** de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à phases multiples (MP1), celui-ci comprend les étapes de

a) mélange du polymère (C1) et du polymère à phases 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 phases multiples (MP1) dans l'étape a) sont sous la forme d'une dispersion en phase aqueuse.

5 **[0135]** Le polymère à phases 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.

10 **[0136]** Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à phases multiples (MP1) sont de préférence choisies de telle manière que le rapport en poids du polymère à phases 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 préféablement au moins 20 %  
15 en poids et avantageusement au moins 50 % en poids.

**[0137]** Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à phases multiples (MP1) sont de préférence choisies de telle manière que le rapport en poids du polymère à phases multiples sur la base de la partie solide  
20 uniquement dans le mélange obtenu soit d'au plus 99 % en poids, de préférence au plus 95 % en poids et plus préféablement au plus 90 % en poids.

**[0138]** Les quantités de la dispersion aqueuse du polymère (C1) et de la dispersion aqueuse du polymère à phases multiples sont de préférence choisies de telle manière que le rapport en poids du polymère à phases multiples sur la base de la partie solide  
25 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 préféablement entre 20 % en poids et 90 % en poids.

30 **[0139]** 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 comprise entre 10 % en poids et 65 % en poids.

35 **[0140]** 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.

[0141] Le procédé du deuxième procédé préféré de fabrication de la composition de polymère (PC1) comprenant le polymère (C1) et le polymère à phases multiples peut facultativement comprendre l'étape additionnelle c) de séchage de la composition de polymère.

[0142] 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.

[0143] L'humidité peut être mesurée par une thermobalance qui chauffe la composition de polymère et mesure la perte de poids.

[0144] Le deuxième procédé préféré de fabrication de la composition de polymère comprenant le polymère (C1) et le polymère à phases multiples produit de préférence une poudre de polymère. La poudre 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 phases multiples et le polymère (C1).

[0145] 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 phases multiples selon le premier procédé préféré ou des particules de polymère primaires agglomérées fabriquées par mélange du polymère à phases multiples (MP1) obtenu par le procédé à phases multiples avec des particules de polymère constituées de polymère (C1) selon le deuxième procédé préféré.

[0146] **En ce qui concerne la poudre de polymère** de l'invention, celle-ci a 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 avantageusement entre 20  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$ .

[0147] Le D10 de la granulométrie en volume est au moins 7  $\mu\text{m}$  et de préférence 10  $\mu\text{m}$ .

[0148] Le D90 de la distribution de taille de particule en volume est d'au plus 500  $\mu\text{m}$  et de préférence 400  $\mu\text{m}$ , plus préférentiellement d'au plus 250  $\mu\text{m}$ .

[0149] La présente invention concerne en outre l'utilisation de la composition de polymère (PC1) sous la forme de la poudre de polymère selon l'invention en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des polymères, afin d'obtenir une composition de polymère à résistance aux chocs modifiée. De préférence les polymères sont des polymères thermodurcissables ou des polymères thermoplastiques ou ses précurseurs.

[0150] La présente invention concerne en outre l'utilisation de la composition de polymère (PC1) sous la forme de la poudre de polymère selon l'invention en tant que modificateur de résistance aux chocs dans des adhésifs structuraux. De préférence, les adhésifs sont des polymères thermodurcissables de type époxy ou de type (méth)acrylique.

**[0151] En ce qui concerne la composition de polymère à résistance aux chocs modifiée (PC2) selon l'invention, celle-ci comprend**

i) un polymère (P2) et

ii) une composition de polymère (PC1) comprenant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C

b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et

c) 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.

[0152] Les variants préférés et avantageux du procédé de fabrication de la composition de polymère (PC1) obtenue par le procédé à phases

multiples ou par mélange sont les mêmes que ceux précédemment définis.

[0153] Les phases (A) et (B) respectives et les polymères (A1), (B1) et (C1) respectivement, sont les mêmes que ceux définis précédemment.

[0154] **La composition de polymère à résistance aux chocs modifiée** (PC2) selon l'invention comprend entre 1 % en poids et 50 % en poids de la composition de polymère (PC1).

10 [0155] Le polymère (P2) peut être un polymère thermodurci ou son précurseur, ou un polymère thermoplastique. Le polymère (P2) peut également être un adhésif et, plus préférablement, un adhésif structural.

[0156] **En ce qui concerne les** polymères thermodurcis, il peut être mentionné, à titre d'exemple, des résines de polyesters insaturés, des polyacryliques, des polyuréthanes, des cyanoacrylates, des bismaléimides et des résines époxy réticulées par un durcisseur.

[0157] En ce qui concerne les polymères thermoplastiques, il peut être mentionné, à titre d'exemple, des polymères (méth)acryliques ou des polyesters.

[0158] **En ce qui concerne le polymère de résine époxy**, il peut être mentionné : l'éther diglycidylique de résorcinol, l'éther diglycidylique de bisphénol A, le triglycidyl-p-amino-phénol, l'éther diglycidylique de bromobisphénol F, l'éther triglycidylique de m-amino-phénol, la tétraglycidylméthylènedianiline, l'éther triglycidylique de (trihydroxy-phényl)méthane, les éthers polyglycidyliques de novolaque phénol-formaldéhyde, les éthers polyglycidyliques de novolaque ortho-crésol et les éthers tétraglycidyliques de tétraphényléthane. Des mélanges d'au moins deux de ces résines peuvent également être utilisés.

[0159] **La composition de résine époxy** selon l'invention comprend entre 1 % en poids et 50 % en poids, de préférence entre 2 % en poids et 30 % en poids et, plus préférablement, entre 5 et 20 % du polymère obtenu by le procédé à phases multiples.

**[Procédés d'évaluation]****[0160] Température de transition vitreuse**

La transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères est mesurée avec un matériel capable d'effectuer une analyse thermo-mécanique. Un analyseur RDAII « RHEOMETRICS DYNAMIC ANALYSER » proposé par Rheometrics Company a été utilisé. L'analyse thermomécanique mesure précisément les changements viscoélastiques d'un échantillon en fonction de la température, 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 de la température, du module d'élasticité ( $G'$ ), du module de pertes et de  $\tan \delta$ . Le  $T_g$  est la valeur de température supérieure lue dans la courbe de  $\tan \delta$ , à laquelle la dérivée de  $\tan \delta$  est égale à zéro.

**[0161] Poids moléculaire**

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

**[0162] Analyse de taille de particule**

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

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, en mesurant une plage de 0,5 à 880  $\mu\text{m}$  est utilisé.

**Revendications**

1. Composition de polymère (PC1) comprenant
    - a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C
    - b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et
    - c) un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C
- 10 caractérisée en ce qu'au moins le composant a) et le composant b) de la composition (PC1) font partie d'un polymère à phases multiples (MP1), caractérisée 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 40 % en poids de la composition sur la base de
- 15 a), b) et c).
2. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  compris entre 100 000 g/mol et 1 000 000 g/mol.
- 20
3. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère (C1) a un poids moléculaire moyen en masse  $M_w$  compris entre 140 000 g/mol et 500 000 g/mol.
- 25 4. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant c) représente entre 5 % en poids et 35 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).
5. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composant c) représente entre 7 % en poids et moins de 25 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).
- 30
6. Composition de polymère selon la revendication 1, caractérisée en ce que la phase (A) est la première phase et que la phase (B) comprenant le polymère (B1) est greffée sur la phase (A) comprenant le polymère (A1).
- 35

7. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère (C1) est un polymère (méth)acrylique.
- 5 8. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que le polymère (C1) comprend au moins 80 % en poids de monomères de méthacrylate d'alkyle en C1 à C4 et/ou de monomères d'acrylate d'alkyle en C1 à C8.
- 10 9. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce que le polymère (C1) comprend un comonomère fonctionnel.
- 15 10. Composition de polymère selon la revendication 9 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, l'acrylate ou méthacrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates ou méthacrylates de 2-aminoéthyle  
20 sont des (méth)acrylates de polyéthylène glycol facultativement quaternisés.
11. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère (B1) est  
25 réticulé.
12. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les polymères (B1) et (C1) sont des polymères acryliques ou méthacryliques.  
30
13. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que le polymère (A1) comprend du butadiène en tant que monomère.
- 35 14. Composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que les polymères (A1), (B1) et (C1) sont des polymères acryliques ou méthacryliques.

15. Composition de polymère selon la revendication 14 caractérisée en ce qu'au moins 80 % en poids des monomères acryliques ou méthacryliques des polymères (A1), (B1) ou (C1) sont choisis  
5 parmi l'acrylate de méthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate de tert-butyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de butyle et des mélanges de ceux-ci.
- 10 16. Procédé de fabrication de la composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comprenant les étapes de
- a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1)  
15 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 la phase (B) comprenant un polymère (B1)  
20 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 la phase (C) comprenant un polymère (C1)  
25 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  $M_w$  inférieur à 100 000 g/mol et que le composant c) représente au plus 40 % en poids de la composition sur la  
30 base de a), b) et c).
17. Procédé de fabrication de la composition de polymère (PC1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 comprenant les étapes de
- 35 a) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $A_m$ ) pour obtenir une couche dans la phase (A) comprenant le polymère (A1)

ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C,

b) polymérisation par polymérisation en émulsion d'un monomère ou mélange de monomères ( $B_m$ ) pour obtenir une

5 couche dans la phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C,

conjointement, les étapes a) et b) conduisant à un polymère à phases multiples (MP1) et l'étape

10 c) mélange du polymère à phases multiples (MP1) avec 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) 15 représente au plus 40 % en poids de la composition obtenue dans les étapes a), b) et c).

18. Procédé selon les revendications 16 ou 17, caractérisé en ce 20 que l'étape a) est conduite avant l'étape b).

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 17, caractérisé en ce que l'étape b) est effectuée en présence du polymère (A1) obtenu dans l'étape a).

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 17, caractérisé en ce que les étapes a), b) et c) sont conduites dans cet ordre.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 20, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape 30 additionnelle d) de récupération de la composition de polymère.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que l'étape 35 d) est conduite par coagulation ou par séchage par atomisation.

23. Utilisation de la composition de polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 ou obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 16 à 22 en tant que modificateur de résistance aux chocs.

5

24. Composition de polymère comprenant

i) un polymère (P2) et

ii) une composition de polymère (PC1) comprenant

a) une phase (A) comprenant un polymère (A1) ayant une température de transition vitreuse inférieure à 10 °C

10

b) une phase (B) comprenant un polymère (B1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 60 °C et

c) un polymère (C1) ayant une température de transition vitreuse d'au moins 30 °C

15

caractérisée 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 40 % en poids de la composition sur la base de a), b) et c).

20

25. Composition de polymère selon la revendication 24, caractérisée en ce que la composition de polymère (PC1) est fabriqué selon le procédé de l'une quelconque des revendications 16 à 22.

25

26. Composition de polymère selon les revendications 24 ou 25, caractérisée en ce que le polymère (P2) est un polymère thermodurci ou son précurseur, ou un polymère thermoplastique ou un adhésif structural.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE PARTIEL**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 845206  
FR 1756647

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 0 066 382 A1 (ROHM & HAAS [US]) 8 décembre 1982 (1982-12-08)	1-8,12, 13,15, 18-26	C08L33/06 C08L33/00 C08L51/04
Y	* page 3, lignes 3-12, 15-32; revendication 1 * * page 4, lignes 23-25 * * exemple 1; tableau 1 *	1-16, 18-26	C08L63/00 C08J3/12
Y,D	WO 2016/102682 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 juin 2016 (2016-06-30) * alinéas [0003], [0029], [0030] *	1-16, 18-26	
A	EP 2 465 881 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 20 juin 2012 (2012-06-20) * alinéas [0004], [0008], [0029], [0030], [0080], [0083], [0096] *	1,16	
A,D	WO 2016/102666 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 juin 2016 (2016-06-30) * alinéas [0019], [0022] - [2426], [0042], [0043]; exemple 1 *	1-16, 18-26	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	EP 0 265 907 A2 (MITSUBISHI RAYON CO [JP]) 4 mai 1988 (1988-05-04) * page 2, lignes 22-26,36-49; exemple 1; tableau 1 *	1-15, 18-26	C08F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 avril 2018		Plehiers, Mark	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		.....	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 845206  
FR 1756647

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 16(complètement); 1-15, 18-26(en partie)

Composition de polymère PC1, comprenant un polymère à phases multiples (MP1) et un polymère C1, procédé de fabrication comprenant les étapes de polymérisation des couches dans les phases A, B et C, composition de polymère comprenant un polymère P2 et une composition comprenant les phases A et B et un polymère C1.

---

2. revendications: 17(complètement); 1-15, 18-26(en partie)

Composition de polymère PC1, comprenant un polymère à phases multiples (MP1) et un polymère C1, procédé de fabrication comprenant les étapes de polymérisation des couches dans les phases A et B et mélange du polymère PC1 avec un polymère C1, composition de polymère comprenant un polymère P2 et une composition comprenant les phases A et B et un polymère C1.

---

La première invention a été recherchée.

La présente demande traite de compositions comprenant un polymère à phases multiples et un polymère (méth)acrylique, son procédé de préparation et son utilisation comme absorbeur de chocs dans des matériaux composites. Le problème subjectif à résoudre revient à améliorer la qualité de dispersion dans tous types de résines ou polymères.

Deux inventions ou groupes d'inventions ont été identifiés dans les revendications.

Invention 1 (revendication 16 et 1-15 et 18-26) : Composition de polymère PC1, comprenant un polymère à phases multiples (MP1) et un polymère C1, procédé de fabrication comprenant les étapes de polymérisation des couches dans les phases A, B et C, composition de polymère comprenant un polymère P2 et une composition comprenant les phases A et B et un polymère C1.

Invention 2 (revendication 17 et 1-15 et 18-26) : Composition de polymère PC1, comprenant un polymère à phases multiples (MP1) et un polymère C1, procédé de fabrication comprenant les étapes de polymérisation des couches dans les phases A et B et mélange du polymère PC1 avec un polymère C1, composition de polymère comprenant un polymère P2 et une composition comprenant les phases A et B et un polymère C1.

La caractéristique commune entre ces deux inventions est qu'elle utilise le même polymère à phases multiples (MP1) en association avec un polymère C1 ayant une température de transition vitreuse (Tg) d'au moins 30°C et un poids moléculaire moyen en masse (Mw) d'au moins 100.000 g/l.

La recherche fournit le document D1 (EP0066382) qui décrit des polymères coeur-écorce identiques à ceux (MP1) visés par les revendications de la présente demande en combinaison avec un polymère méthacrylique ayant un Mw d'au moins 100.000 g/l, (voir D1, exemple 1) (les Tg des polymères décrits dans D1 se situent dans les plages revendiquées dans la présente

**ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION  
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B**

Numéro de la demande

FA 845206  
FR 1756647

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

demande).

Dès lors la caractéristique commune entre les deux inventions n'est pas nouvelle.

Les caractéristiques techniques qui représentent une différence par rapport à l'objet commun non-inventif de chaque (groupe de) revendication(s) ne sont pas identiques.

En effet l'invention 2 ne semble pas nouvelle et l'invention 1 semble se différencier par le procédé de préparation.

Les problèmes techniques objectifs qui sous-tendent les objets des inventions revendiquées sont donc différents, les éléments techniques particuliers des différents inventions ne sont donc pas correspondants.

Les revendications ne sont pas liées entre elles par une relation technique qui implique un ou plusieurs éléments techniques particuliers ou équivalents, donc il manque à la présente demande un seul concept inventif général. Par conséquent, la présente demande ne satisfait pas aux exigences d'unité de l'invention.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1756647 FA 845206**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.  
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-04-2018**  
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
EP 0066382	A1	08-12-1982	AT 18570 T	15-03-1986
			BR 8203207 A	17-05-1983
			CA 1167710 A	22-05-1984
			DE 3269786 D1	17-04-1986
			EP 0066382 A1	08-12-1982
			JP S581742 A	07-01-1983
			MX 161677 A	11-12-1990
			ZA 8203686 B	27-07-1983
-----				
WO 2016102682	A1	30-06-2016	CN 107250185 A	13-10-2017
			EP 3237472 A1	01-11-2017
			FR 3031106 A1	01-07-2016
			JP 2018500440 A	11-01-2018
			KR 20170100601 A	04-09-2017
			SG 11201705148X A	28-07-2017
			US 2017369696 A1	28-12-2017
			WO 2016102682 A1	30-06-2016
-----				
EP 2465881	A1	20-06-2012	CN 102585102 A	18-07-2012
			EP 2465881 A1	20-06-2012
			FR 2969159 A1	22-06-2012
			JP 2012126904 A	05-07-2012
			KR 20120067316 A	25-06-2012
			MY 160558 A	15-03-2017
			SG 182098 A1	30-07-2012
			US 2012157628 A1	21-06-2012
-----				
WO 2016102666	A1	30-06-2016	CN 107250260 A	13-10-2017
			EP 3237500 A1	01-11-2017
			FR 3031108 A1	01-07-2016
			JP 2018500441 A	11-01-2018
			KR 20170098913 A	30-08-2017
			SG 11201705040Q A	28-07-2017
			US 2018002520 A1	04-01-2018
			WO 2016102666 A1	30-06-2016
-----				
EP 0265907	A2	04-05-1988	AU 603141 B2	08-11-1990
			CA 1309787 C	03-11-1992
			DE 3782137 D1	12-11-1992
			DE 3782137 T2	18-03-1993
			EP 0265907 A2	04-05-1988
			JP H0346497 B2	16-07-1991
			JP S63112654 A	17-05-1988
			US 4764555 A	16-08-1988
-----				

EPO FORM P0465