(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 811 669**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **00 09048**

(51) Int Cl[7] : **C 08 G 69/18,** C 08 J 3/14 // C 08 L 77:02

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 11.07.00.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 18.01.02 Bulletin 02/03.

(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 :**

(71) **Demandeur(s) :** *ATOFINA* — FR.

(72) **Inventeur(s) :**

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :**

(54) PROCEDE DE PREPARATION DE POURDRES POREUSES DE COPOLYESTERAMIDES ET POUDRES AINSI OBTENUES.

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation de poudres de copolyesteramides par polymérisation anionique dans lequel on copolymérise en solution dans un solvant au moins un lactame et au moins une lactone en présence d'un catalyseur et d'un activateur.

Selon une première forme préférée de l'invention on copolymérise au moins deux lactames et au moins une lactone.

Selon une deuxième forme préférée de l'invention on effectue la copolymérisation en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée.

Selon une troisième forme préférée de l'invention on effectue la copolymérisation en présence d'une N, N'-alkylène bis amide tel que l'éthylène bis stéaramide (EBS) décrit dans EP 192 515 ou d'une façon générale, les amides de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ouR3-O- etdans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle.

La présente invention concerne aussi des poudres de copolyesteramides comprenant en moles (le total étant 100%):

. 1 à 98% d'un lactame,

. 1 à 98% d'un autre lactame,

. 1 à 98% d'une lactone,

et qui ont un diamètre compris entre 1 μm et 200 μm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/ g.

L'invention concerne aussi l'utilisation de ces différentes poudres.

FR 2 811 669 - A1

PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE POUDRES POREUSES DE COPOLYESTERAMIDES ET POUDRES AINSI OBTENUES

[Domaine de l'invention]

La présente invention concerne un procédé de préparation de poudres poreuses de copolyesteramides et les poudres ainsi obtenues. Il s'agit d'une synthèse de type anionique à partir d'au moins un lactame et d'au moins une lactone. Les poudres obtenues ont un diamètre compris entre 1 µm et 200 µm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/g et une température de fusion comprise entre 80°C et 220°C. Ces poudres sont utiles pour faire des papiers transferts c'est à dire des structures comprenant (i) un support fibreux et une couche d'adhésif thermofusible et (ii) contenant ces poudres. On imprime un dessin ou un texte sur ce papier, l'encre est retenue dans la porosité des poudres puis on presse à chaud ce papier transfert sur un textile et le dessin ou le texte est transferré sur le textile. Ces poudres sont aussi utiles dans des compositions cosmétiques.

[l'art antérieur et le problème technique]

Le brevet EP 192 515 décrit la polymérisation anionique d'un lactame dans un solvant en présence d'un N,N'- alkylène bis amide. On obtient une poudre de polyamide dont la température de fusion est celle du PA 6 ou du PA 12 c'est à dire respectivement 220°C et 180°C. L'utilisation conjointe de lactames 6 et 12 permet d'abaisser le point de fusion vers 140°C lorsque la composition en lactames est de 50/50. Cette température est cependant parfois trop élevée pour certaines applications.

Le brevet EP 303530 décrit un procédé très voisin du précédent, les particules de poudre sont constituées de lamelles et ont une structure dite "rose des sables" (gypsum flower structure). La température de fusion est la même que dans l'art antérieur précédent.

Le brevet anglais GB 1,099,184 de 1966 décrit la synthèse des copolymères lactames/lactones par polymérisation anionique dans un procédé masse. L'auteur de ce brevet décrit de façon plus précise ces synthèses dans une série d'articles de la revue European Polymer Journal :

- 20(3), 241-247, 1984
- 20(6), 529-537, 1984
- 20(6), 539-547, 1984
- 20(6), 549-557, 1984

Ces polyesteramides obtenus par ces procédés masse présentent des points de fusion inférieurs à 140°C mais doivent donc l'objet d'un traitement tel que le broyage pour être utilisés sous forme de poudre. Cette étape est coûteuse et ne permet pas la préparation de poudres fines de diamètre < 50µm. En outre, ces poudres ne présentent aucune porosité.

La demande de brevet JP 08 325 406 A publiée le 10 dec 1996 décrit des particules de copolymère d'esteramide aliphatique (aliphatic ester-amide copolymer) par dissolution dans un solvant suivie d'une précipitation. Des particules de 0,5 à 50µm sont décrites, cependant la granulométrie est très dispersée et beaucoup de particules sont agglomérées.

On a maintenant trouvé qu'en copolymérisant au moins un lactame et au moins une lactone en milieu solvant et en catalyse anionique on obtenait des poudres ayant un diamètre compris entre 1 µm et 200 µm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/g et une température de fusion comprise entre 80°C et 220°C. Un autre avantage du procédé de l'invention est que la granulométrie des poudres est très étroite, c'est à dire qu'au moins 85% en nombre des particules et avantageusement 90% sont dans un intervalle de 5µm. Un autre avantage de ce procédé est que les particules sont poreuses. Par ailleurs, la présence de séquences polycaprolactones confère aux poudres un caractère biodégradable.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne un procédé de préparation de poudres de copolyesteramides par polymérisation anionique dans lequel on copolymérise en solution dans un solvant au moins un lactame et au moins une lactone en présence d'un catalyseur et d'un activateur.

Selon une première forme préférée de l'invention on copolymérise au moins deux lactames et au moins une lactone.

Selon une deuxième forme préférée de l'invention on effectue la copolymérisation en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée.

Selon une troisième forme préférée de l'invention on effectue la copolymérisation en présence d'une N,N'- alkylène bis amide tel que l'éthylène bis stéaramide (EBS) décrit dans EP 192 515 ou d'une façon générale, les amides de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle.

La présente invention concerne aussi des poudres de copolyesteramides comprenant en moles (le total étant 100%) :

- 1 à 98% d'un lactame,
- 1 à 98% d'un autre lactame,
- 1 à 98% d'une lactone,

et qui ont un diamètre compris entre 1 µm et 200 µm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/g .

L'invention concerne aussi l'utilisation de ces différentes poudres en particulier dans les papiers transferts et les cosmetiques.

[Description détaillée de l'invention]

A titre d'exemple de lactames on peut citer ceux ayant de 3 à 12 atomes de carbone sur le cycle principal et pouvant être substitués. On peut citer par exemple le β,β-diméthylpropriolactame, le α,α-diméthylpropriolactame,

l'amylolactame, le caprolactame, le capryllactame et le lauryllactame. On utilise avantageusement le caprolactame et le lauryllactame.

A titre d'exemple de lactones on peut citer la caprolactone, la valérolactone et la butyrolactone. On utilise avantageusement la caprolactone.

S'agissant du solvant c'est un solvant du lactame par contre la poudre de copolyesteramide est insoluble dans ce solvant. De tels solvants sont cités dans le brevet EP 192 515. Le solvant est avantageusement une coupe d'hydrocarbures paraffiniques dont la plage d'ébullition se trouve entre 140 et 170°C .

Le catalyseur est une base suffisamment forte pour créer un lactamate. A titre d'exemple de catalyseur on peut citer le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins, les alcoolates de métaux alcalins tels que le méthylate ou l'éthylate de sodium.

S'agissant de l'activateur on désigne ainsi tout produit capable de provoquer et/ou accélérer la polymérisation, on peut citer à titre d'exemple les lactames-N-carboxyanilides, les isocyanates, les carbodi-imides, les cyanimides, les acyl-lactames, les triazines, les urées, les imides-N-sustituées, les esters. L'activateur peut être formé in situ, par exemple un acyl-lactame est obtenu en ajoutant un isocyanate d'alkyle dans le lactame.

Le rapport du catalyseur sur l'activateur, en moles, peut être compris entre 0.2 et 2 et de préférence entre 0,8 et 1,2. La proportion de catalyseur dans le lactame peut être comprise entre 0,1 et 5 moles pour 100 moles de monomères (lactames et lactones) et de préférence entre 0,3 et 1,5.

Les proportions de lactame et de lactone peuvent être quelconques, le procédé fonctionne avec toutes proportions, cependant on explique plus loin l'intérêt de choisir des proportions pour ajuster la température de fusion.

Le procédé peut être effectué dans un réacteur agité muni d'un dispositif de chauffage par une double enveloppe ou un serpentin, d'un système de vidange tel qu'une vanne de fond et d'un dispositif d'introduction des réactifs balayé à l'azote sec. On peut opérer en continu ou en discontinu (batch).

Avantageusement on opère en discontinu, on introduit le solvant puis simultanément ou successivement le lactame, le catalyseur, l'activateur et la lactone. Il est recommandé d'introduire d'abord le solvant et le lactame (ou le lactame en solution dans le solvant) puis d'éliminer toute trace d'eau et quand le milieu est parfaitement sec d'introduire le catalyseur. On peut éliminer les traces d'eau par distillation azéotropique. On ajoute ensuite l'activateur et la lactone. On opère à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 20°C et la température d'ébullition du solvant. La durée de la réaction est fonction de la température et diminue quand la température augmente, elle est habituellement comprise entre 1h et 12h. La réaction est totale tous les monomères sont consommés et constituent la poudre de copolyesteramides. A l'issue de la réaction on sépare le solvant et la poudre par filtration ou essorage puis la poudre est sechée.

Selon une forme avantageuse de l'invention on introduit d'abord le solvant et le lactame séparement ou simultanément puis après l'élimination de l'eau éventuelle on introduit le catalyseur. Ensuite on introduit l'activateur et la lactone soit en continu soit par paquets simultanément, soit alternativement un paquet d'activateur et un paquet de lactone, soit alternativement un débit continu d'activateur puis un débit continu de lactone soit toute combinaison de ces possibilités. Bien que des étapes du procédé soient continues on le qualifie de "discontinu" parce qu'il se décompose en cycles commençant avec l'introduction du solvant dans le réacteur et se terminant avec la séparation de la poudre et du solvant.

Selon une première forme préférée de l'invention on copolymérise au moins deux lactames et au moins une lactone. avantageusement il s'agit du caprolactame, du lauryllactame et de la caprolactone.

Selon une deuxième forme préférée de l'invention on effectue la copolymérisation en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée (0.01µm à 10µm). Cette charge peut être ajoutée dans le réacteur après l'introduction du solvant ou avant l'introduction de la lactone. Cette charge peut par exemple être de la silice . La quantité de charge peut être de 0.1 % à 10% du poids de lactames.

Selon une troisième forme préférée de l'invention on effectue la copolymérisation en présence d'une N,N'- alkylène bis amide tel que l'éthylène bis stéaramide (EBS) décrit dans EP 192 515 ou d'une façon générale, les amides de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle.

S'agissant plus particulièrement des amides de formule R1-NH-CO-R2 et des radicaux R1, R2, R3 des exemples de radicaux aryles peuvent être le phényle, le para-tolyle, l'alpha-naphtyle. Des exemples d' alkyles peuvent être de radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, et n-butyle, et un exemple d'un radical cycloalkyle est le cyclohexyle. Les amides préférés sont ceux dans lesquels R1 et R2 identiques ou différents est le phényle ou un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone, R1 pouvant être remplacé par R3-O- et R3 étant un alkyle ayant au plus 5 atomes de carbone. On peut citer par exemple l'acétanilide, le benzanilide, le N-méthyl-acetamide, le N-éthyl-acetamide, le n-méthyl-formamide et le (4-éthoxy-phényl)acétamide. D'autres amides préférés sont les alkylènes bis amides tels que l'éthylène bis stéaramide (EBS) et l'éthylène bis oléamide. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en effectuant la polymérisation en présence de deux ou plusieurs amides.

Les poudres obtenues dans le procédé de l'invention ont un diamètre compris entre 1 µm et 200 µm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/g et une température de fusion comprise entre 80°C et 220°C.

La température de fusion est mesurée par DSC (abréviation de Differential Scanning Calorimetry).

Le poids moléculaire de la poudre de copolyesteramide obtenue est déterminé par mesure de la viscosité inhérente, à 25°C, d'une solution de 0,5g de cette poudre dans 100g de m-crésol.

La granulométrie est mesurée au MALVERN.

La température de fusion des poudres est déterminée essentiellement par la proportion du lactame et de la lactone et dans une faible mesure par la température de synthèse

Plus la proportion de lactone est élevée plus la température de fusion est basse, au delà de 30% molaire de lactone la poudre de copolyesteramide est amorphe, le terme "température de fusion" est à remplacer par "température de transition vitreuse" Tg.

En choisissant les proportions de lactone et du lactame ou mieux des lactames on peut ajuster la température de fusion.

La taille des particules est déterminée par le choix de paramètres tels la vitesse d'agitation (plus on augmente la vitesse, plus la taille des particules diminue) , le rapport monomère/solvant (diminution de la taille des particules lorsque la concentration augmente), ou encore la quantité de charge.

La surface spécifique apparente diminue d'autant plus qu'on retarde l'injection de lactone après le début de l'injection de l'activateur.

Ce retard à l'injection de la lactone conduit également à une augmentation de la viscosité à l'état fondu.

Avantageusement la taille est comprise entre 1 et 60 µm et de préférence entre 2 et 12 µm. Avantageusement la surface est comprise entre 4 et 22 m2/g.

La présente invention concerne aussi à titre de nouveau produit des poudres de copolyesteramides comprenant en moles (le total étant 100%) :

- 1 à 98% d'un lactame,
- 1 à 98% d'un autre lactame,
- 1 à 98% d'une lactone,

et qui ont un diamètre compris entre 1 µm et 200 µm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/g .

Ces poudres peuvent être fabriquées par le procédé décrit plus haut et constituant l'objet principal de cette description.

La température de fusion est fonction de la proportion de lactames et de la lactone. Avantageusement les poudres sont constituées de caprolactame, de lauryllactame et de caprolactone. Les proportions respectives de ces constituants sont respectivement en moles (le total étant 100) :

30 à 46 % / 30 à 46 % / 8 à 40 %

Ces proportions conduisent à une température de fusion de 123 à 134°C.

Avantageusement la taille est comprise entre 1 et 60 µm et de préférence entre 2 et 12 µm. Avantageusement la surface est comprise entre 4 et 22 m2/g.

L'invention concerne aussi les utilisations des poudres décrites plus haut. On peut citer les papiers transferts, les cosmétiques, les revêtements. Dans les cosmétiques ces poudres apportent un toucher et elles peuvent aussi contenir des parfums. Dans les revêtements elles sont par exemple ajoutées dans des peintures polyuréthanes ou polyesters dans la technique du revêtement de toles métalliques (coil coating). On peut encore citer l'utilisation comme additif dans des caoutchoucs ou dans des poudres de métaux ou d'autres matériaux qu'on veut fritter dans lesquels elles sont utiles comme lubrifiant pendant l'injection dans un moule avant le frittage.

[Exemples]

Dans les exemples ci-dessous qui ont pour but d'illustrer l'invention sans toutefois la limiter, les essais ont été réalisés dans un réacteur d'une capacité de 5 litres, muni d'un agitateur à pales, d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'huile de chauffage, d'un système de vidange par le fond et d'un sas d'introduction des réactifs balayé à l'azote sec. Un dispositif de distillation azéotropique sous vide permet d'éliminer toute trace d'eau du milieu réactionnel.

EXEMPLE 1

On introduit dans le réacteur, maintenu sous un léger courant d'azote 3390 ml de solvant, puis successivement 226 g de caprolactame sec, 395 g de lauryllactame sec, 30g d'éthylène bisstearamide et 18 g de silice finement divisée et déshydratée (Aerosil R972).

Après avoir mis en route l'agitation à 720 tr on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous un vide de 200 torrs 350 ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau éventuellement présente.

Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur, 8g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on laisse sous agitation, toujours sous courant d'azote, pendant 60 minutes.

Le milieu réactionnel est refroidit à 75°C avant d'effectuer l'injection continue de l'activateur choisi : 30g d'isocyanate de stearyle au débit de 7,9 g/h avec une pompe doseuse. 120 minutes après le début de l'injection de l'activateur, on injecte en continu 228g de caprolactone en 4h à l'aide d'une pompe doseuse. 6 heures après le début de l'injection de l'activateur, la température est amenée à 110°C et maintenue pendant 2 heures.

La polymérisation est alors terminée. On refroidit le réacteur à 90°C et soutire par le fond le mélange de poudre et de solvant. Après essorage et séchage, on obtient, avec un rendement proche de 100, une poudre de copolyesteramide dont la composition molaire en lactames 6, 12 et caprolactone est de 33/33/33.

La granulométrie de la poudre est centrée à 10µm et sans le moindre agglomérat. Le point de fusion mesuré en DSC est de 123-126°C ,avec une surface spécifique apparrente de 4.6 m^2/g.

EXEMPLE 2

On introduit dans le réacteur, maintenu sous un léger courant d'azote 3390 ml de solvant, puis successivement 226 g de caprolactame sec, 395 g de lauryllactame sec, 30g d'éthylène bisstearamide et 18 g de silice finement divisée et déshydratée (Aerosil R972).

Après avoir mis en route l'agitation à 720 tr on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous un vide de 200 torrs 350 ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau éventuellement présente.

Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur, 8g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on laisse sous agitation, toujours sous courant d'azote, pendant 60 minutes.

Le milieu réactionnel est refroidit à 75°C avant d'effectuer l'injection continue de l'activateur choisi : 30g d'isocyanate de stearyle au débit de 5 g/h avec une pompe doseuse. 120 minutes après le début de l'injection de l'activateur, on injecte en continu 51g de caprolactone en 3h30 à l'aide d'une pompe doseuse. 5 heures 30 après le début de l'injection de l'activateur, la température est amenée à 110°C et maintenue pendant 2 heures.

La polymérisation est alors terminée. On refroidit le réacteur à 90°C et soutire par le fond le mélange de poudre et de solvant. Après essorage et séchage, on obtient, avec un rendement proche de 100, une poudre de copolyesteramide dont la composition molaire en lactames 6, 12 et caprolactone est de 45/45/10.

La granulométrie de la poudre est centrée à 8µm et sans le moindre agglomérat. Le point de fusion mesuré en DSC est de 123-126°C ,et la surface spécifique apparente de 4.6 m^2/g.

EXEMPLE 3

L'exemple 2 est reproduit à l'identique sauf pour le temps d'induction à l'introduction de la caprolactone qui est ici de 30 minutes contre 120 dans l'exemple 2.

Après essorage et séchage, on obtient, avec un rendement proche de 100 %, une poudre de copolyesteramide de composition identique à celle de l'exemple 2 dont la granulométrie est centrée à 8.7µm avec une répartition granulométrique de 0.6 et une surface spécifique apparente de 22 m^2/g .Il apparaît cependant de nombreux encrassements sur les parois du réacteur.

EXEMPLE 4

On reproduit à l'identique les exemples 2 et 3 sauf pour le temps d'induction à l'introduction de la caprolactone qui est ici de 60 minutes.

Après essorage et séchage, on obtient, avec un rendement proche de 100% une poudre de copolyesteramide de composition identique à celle des exemple 2 et 3 dont la granulométrie est centrée à 9.3 µm avec une répartition granulométrique de 3 et une surface spécifique apparente de 13.6 m^2/g .De nombreux encrassements sont présents sur sur les parois du réacteur.

EXEMPLE 5

On introduit dans le réacteur, maintenu sous un léger courant d'azote 3390 ml de solvant, puis successivement 226 g de caprolactame sec, 395 g de lauryllactame sec, 30g d'éthylène bisstearamide et 18 g de silice finement divisée et déshydratée (Aerosil R972).

Après avoir mis en route l'agitation à 720 tr on chauffe progressivement jusqu'à 110°C, puis on distille sous un vide de 200 torrs 350 ml de solvant afin d'entraîner par azéotropie toute trace d'eau éventuellement présente.

Après retour à la pression atmosphérique, on introduit alors rapidement sous azote le catalyseur, 8g d'hydrure de sodium à 60% de pureté dans de l'huile, et on laisse sous agitation, toujours sous courant d'azote, pendant 60 minutes.

Le milieu réactionnel est refroidit à 75°C avant d'effectuer l'injection continue de l'activateur choisi : 30g d'isocyanate de stearyle au débit de 4 g/h avec une pompe doseuse. 30 minutes après le début de l'injection de l'activateur, on injecte en continu 51g de caprolactone en 9h à l'aide d'une pompe doseuse. 10 heures après le début de l'injection de l'activateur, la température est amenée à 110°C et maintenue pendant 2 heures.

La polymérisation est alors terminée. On refroidit le réacteur à 90°C et soutire par le fond le mélange de poudre et de solvant. Après essorage et séchage, on obtient, avec un rendement proche de 100, une poudre de copolyesteramide dont la composition molaire en lactames 6, 12 et caprolactone est de 45/45/10.

La granulométrie de la poudre est centrée à 7.25 µm avec une répartition granulométrique de 0.76 et un point de fusion mesuré en DSC de 134 °C et une surface spécifique apparente de 19 m^2/g. Les parois du réacteur présentent un fort encrassement.

EXEMPLE 6

L 'exemple 5 est reproduit à l'identique sauf la température de polymérisation qui est ici de 90°C.

La poudre obtenue présente une granulométrie de 10.4 µm et une répartition granulométrique de 0.94. On note ici encore un fort encrassement du réacteur.

EXEMPLE 7

L 'exemple 5 est reproduit à l'identique sauf la température de polymérisation qui est ici de 60°C.

La poudre obtenue présente une granulométrie de 2.9 µm et une répartition granulométrique de 0.29. Le réacteur ne présente aucun encrassement.

REVENDICATIONS

1 Procédé de préparation de poudres de copolyesteramides par polymérisation anionique dans lequel on copolymérise en solution dans un solvant au moins un lactame et au moins une lactone en présence d'un catalyseur et d'un activateur.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le lactame est choisi parmi le caprolactame et le lauryllactame.

3 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel la lactone est choisie parmi la caprolactone, la valérolactone et la butyrolactone.

4 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le solvant est une coupe d'hydrocarbures paraffiniques dont la plage d'ébullition se trouve entre 140 et 170°C .

5 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel catalyseur est choisi parmi le sodium, le potassium, les hydrures et les hydroxydes de métaux alcalins et les alcoolates de métaux alcalins.

6 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'activateur est choisi parmi les lactames-N-carboxyanilides, les isocyanates, les carbodi-imides, les cyanimides, les acyl-lactames, les triazines, les urées, les imides-N-sustituées et les esters.

7 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on opère à la pression atmosphérique et à une température comprise entre 20°C et la température d'ébullition du solvant.

8 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on introduit d'abord le solvant et le lactame séparement ou simultanément puis après l'élimination de l'eau éventuelle on introduit le catalyseur et ensuite on introduit l'activateur et la lactone soit en continu soit par paquets simultanément, soit alternativement un paquet d'activateur et un paquet de lactone, soit alternativement un débit continu d'activateur puis un débit continu de lactone soit toute combinaison de ces possibilités.

9 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on copolymérise au moins deux lactames et au moins une lactone.

10 Procédé selon la revendication 9 dans lequel il s'agit du caprolactame, du lauryllactame et de la caprolactone.

11 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on effectue la copolymérisation en présence d'une charge organique ou minérale finement divisée.

12 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel on effectue la copolymérisation en présence d'au moins une amide de formule R1-NH-CO-R2 dans laquelle R1 peut être remplacé par un radical R3-CO-NH- ou R3-O- et dans laquelle R1, R2, R3 désignent un radical aryle, alkyle ou cycloalkyle.

13 Procédé selon la revendication 12 dans laquelle l'amide est l'éthylène bis stéaramide (EBS) ou l'éthylène bis oléamide.

14 Poudres de copolyesteramides comprenant en moles (le total étant 100%) :

- 1 à 98% d'un lactame,
- 1 à 98% d'un autre lactame,
- 1 à 98% d'une lactone,

et qui ont un diamètre compris entre 1 µm et 200 µm, une surface spécifique comprise entre 1 et 25 m2/g .

15 Poudres selon la revendication 14 constituées de caprolactame, de lauryllactame et de caprolactone.

16 Poudres selon la revendication 15 dans lesquelles les proportions de ces constituants sont respectivement en moles (le total étant 100) :

30 à 46 % / 30 à 46 % / 8 à 40 %

17 Poudres selon l'une quelconque des revendications 14 à 16 dans lesquelles le diamètre est compris entre 1 et 60µm.

18 Poudres selon la revendication 17 dans lesquelles le diamètre est compris entre 2 et 12µm.

19 Poudres selon l'une quelconque des revendications 14 à 18 dans lesquelles la surface est comprise entre 4 et 22 m2/g.

20 Utilisation des poudres selon l'une quelconque des revendications précédentes en particulier dans les papiers transferts, les cosmétiques, les revêtements.

21 Utilisation des poudres selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comme additif dans des caoutchoucs ou dans des poudres ou elles sont utiles comme lubrifiant pendant l'injection dans un moule avant le frittage.

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

2811669

N° d'enregistrement national

FA 590512
FR 0009048

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	FR 1 528 292 A (ASAHI) 4 octobre 1968 (1968-10-04) * page 1, colonne G, alinéa 4 - page 2, colonne D, alinéa 5; revendications; exemples 11,32 *	1-10,14, 15	C08G69/18 C08J3/14
A	GB 1 099 456 A (COURTAULDS LTD) 17 janvier 1968 (1968-01-17)		
A D,A	FR 2 576 602 A (ATOCHEM) 1 août 1986 (1986-08-01) & EP 0 192 515 A (ATOCHEM) 27 août 1986 (1986-08-27)		
A D,A	FR 2 619 385 A (ATOCHEM) 17 février 1989 (1989-02-17) & EP 0 303 530 A (ATOCHEM) 15 février 1985 (1985-02-15)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08G

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
7 juin 2001	Leroy, A

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)