

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 octobre 2007 (18.10.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/115977 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08L 77/00 (2006.01) **B29B 9/12** (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/053251

(22) Date de dépôt international : 3 avril 2007 (03.04.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0603142 10 avril 2006 (10.04.2006) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA RECHERCHES ET TECHNOLOGIES** [FR/FR];
52 rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **HERVE, Pas-
cal** [FR/FR]; 8 Rue Auguste Comte, F-69002 Lyon (FR).

(74) Mandataire : **VALENTINO, Cédric**; Rhodia Services,
Centre de Recherches de Lyon, 85, avenue des Frères Per-
ret, F-69190 Saint-Fons (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING PARTICLES BASED ON A THERMOPLASTIC POLYMER AND POWDER THUS
OBTAINED

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DE PARTICULES A BASE DE POLYMERE THERMOPLASTIQUE ET POUDRE
AINSI OBTENUE

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing particles based on a thermoplastic polymer of given advantage
diameter. The process of the invention comprises more particularly a step of preparing a composition comprising the thermoplastic
polymer and two additives, in the molten state, of cooling the composition and of disintegrating the dispersion of thermoplastic
polymer.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de particules à base de polymère thermoplastique de diamètre moyen
déterminé. Le procédé de l'invention comprend plus particulièrement une étape de préparation d'une composition comprenant le
polymère thermoplastique et deux additifs, à l'état fondu, de refroidissement de la composition et de délitement de la dispersion de
polymère thermoplastique.

WO 2007/115977 A1

PROCEDE DE PREPARATION DE PARTICULES A BASE DE POLYMERE
THERMOPLASTIQUE ET POUDRE AINSI OBTENUE

5 L'invention concerne un procédé de préparation de poudre constituée de particules à base de polymère thermoplastique. Le procédé de l'invention comprend plus particulièrement des étapes de préparation d'un mélange comprenant le polymère thermoplastique et deux additifs à l'état fondu, de refroidissement du mélange et de récupération de la poudre par délitement . Elle concerne également la poudre susceptible
10 d'être obtenue par le procédé de l'invention.

Les polymères thermoplastiques sous forme de poudre, notamment sous la forme de particules sphériques de diamètre généralement inférieur à 1 mm, de préférence inférieur à 100 µm, présentent un intérêt pour de nombreuses applications. En effet des poudres de polymère thermoplastique, telles que les poudres de polyamide, sont utilisées
15 notamment comme additif dans les peintures, par exemple dans les peintures pour revêtement des planchers de salles de sport devant posséder des propriétés antidérapantes. Les poudres de polymère thermoplastique sont également introduites dans des produits cosmétiques telles que les crèmes solaires, pour les soins du corps ou du visage et les démaquillants. Elles sont également utilisées dans le domaine des
20 encres et papiers.

Différents procédés d'obtention de poudres de polymère thermoplastique sont connus de l'homme du métier.

Des poudres de polymère thermoplastique peuvent être obtenues par exemple par broyage ou cryobroyage de granulés de polymère thermoplastique de diamètre moyen
25 initial de l'ordre de 3 mm. Néanmoins ces transformations mécaniques par réduction de taille aboutissent souvent à des particules de forme irrégulière et de taille rarement inférieure à 100 µm. La distribution de taille de ces particules est souvent large et ces dernières peuvent difficilement être mises en œuvre à l'échelle industrielle.

Il est également connu de préparer des poudres de polymère thermoplastique par
30 dissolution de polymère dans un solvant puis précipitation. Les solvants des polymères tels que le polyamide par exemple, étant très corrosifs et volatils, les conditions de sécurité sont strictes et ce procédé ne peut être mis en œuvre à une échelle industrielle. De plus il est difficile selon ce procédé de contrôler la forme des particules, ce qui peut être gênant pour certaines applications.

D'autres procédés existent, selon lesquelles les poudres de polymère thermoplastique sont préparées *in situ* lors de la polymérisation des monomères du polymère.

Par exemple, il est connu d'obtenir des poudres de polymère tel que le polyamide
5 par polymérisation anionique de lactames en solution. La polymérisation est réalisée en présence des monomères, d'un solvant des monomères, d'un amorceur, d'un catalyseur, d'un activateur et la polymérisation est réalisée sous agitation à une température voisine de 110°C. Ce procédé est spécifique aux polyamides obtenus à partir de monomères de type lactames. Il est peu flexible et ne permet pas de diversifier la nature des poudres en
10 fonction des propriétés finales de la poudre recherchées, en faisant varier la nature des monomères par exemple. Il est également connu d'obtenir des poudres de copolyesteramide par polymérisation anionique de lactames et de lactones. Ces procédés par voie polymérisation anionique sont difficiles à maîtriser du fait de la grande réactivité de la voie anionique notamment.

15 Suivant le domaine d'application des poudres, la taille requise des particules de la poudre varie. Par exemple dans le domaine de la peinture et des vernis, la taille requise des particules varie de 0.1 à 10 µm ; dans le domaine de la cosmétique les poudres ont une taille de particules comprise entre 5 et 10 µm ; dans le domaine du rotomoulage la taille des particules varie de 300 à 500 µm. Ainsi on recherche des poudres ayant une
20 taille de particules déterminée et ciblée, ainsi que des procédés flexibles de préparation de poudre permettant de diversifier la taille des particules de la poudre.

Un des buts de l'invention est de proposer un procédé de fabrication d'une poudre de matière thermoplastique comprenant des particules de taille déterminée, pouvant être de faible dimension, et de forme sensiblement régulière, présentant les avantages
25 mentionnés ci-dessus.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication de poudre de matériau thermoplastique comprenant des particules de diamètre moyen déterminé et inférieur à 1 mm, comprenant les étapes suivantes :

- a. Former un mélange fondu dudit matériau thermoplastique P avec au moins un
30 additif A pour obtenir une dispersion de particules discrètes du matériau thermoplastique P, ledit additif A étant formé par un matériau polymérique comprenant au moins une partie de sa structure compatible avec ledit matériau thermoplastique P et au moins une partie de sa structure incompatible et insoluble dans ledit matériau thermoplastique P
- b. Refroidir ledit mélange à une température inférieure à la température de
35 ramollissement du matériau thermoplastique P,

c. Traiter ledit mélange refroidi pour provoquer le délitement des particules discrètes de matériau thermoplastique P

au moins un composé B insoluble et non compatible avec le matériau thermoplastique P étant introduit à l'étape a), pour obtenir des particules de

5 diamètre moyen souhaité

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, la formation du mélange est obtenue par fusion de matériau thermoplastique et addition de l'additif A et du composé B sous forme solide ou fondu et application d'une énergie de mélange pour obtenir la formation des particules discrètes de matériau thermoplastique dispersées dans une

10 phase avantageusement continue formée par l'additif A et le composé B.

Ce mélange peut être obtenu dans un autre mode de réalisation de l'invention, par mélange à l'état solide de particules dudit matériau thermoplastique P et des particules dudit additif A et des particules dudit composé B, et fusion du mélange de particules avec application sur le mélange fondu d'une énergie de mélange pour obtenir la formation de

15 particules discrètes de matériau thermoplastique P dispersées dans une phase avantageusement continue formée par le composé A et le composé B.

L'additif A et le composé B peuvent être ajoutés simultanément ou successivement. Lorsque l'additif A et le composé B sont ajoutés successivement, l'additif A est de préférence ajouté avant le composé B.

20 On définit les rapports massique R₁ et R₂ comme suit :

R₁ est le rapport massique (masse d'additif A + masse de composé B)/(masse d'additif A + masse de composé B + masse de matériau P)

R₂ est le rapport massique (masse de composé B)/(masse d'additif A + masse de composé B).

25 Pour un système donné matériau P/additif A/composé B, il existe généralement une relation linéaire, pour une taille de particules choisie, entre R₁ et R₂. Cette relation linéaire peut varier en fonction des conditions de mélange du système P/additif A/composé B.

Ainsi le choix judicieux du rapport R₁ et du rapport R₂ tels que définis ci-dessus dans le procédé de l'invention permet notamment l'obtention de poudres de particules de

30 diamètre moyen déterminé. Le procédé de l'invention permet de maîtriser la taille des particules de la poudre. Il permet l'obtention de poudres dont la taille de particules est choisie et ciblée. Le procédé est flexible, la taille des particules de la poudre pouvant être choisie dans une large gamme comprise notamment entre 0.1 et 800 µm.

Avantageusement l'additif A, le composé B et le matériau thermoplastique P sont

35 introduits à l'étape a) selon un rapport massique R₁ (additif A + composé B)/(additif A + composé B + matériau P) compris entre 0.01 et 0.6, de préférence compris entre 0.01 et 0.5.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, la concentration pondérale en additif A dans le mélange avantageusement comprise entre 1% et 50%, de préférence comprise entre 3 et 30%.

5 Selon encore une autre caractéristique de l'invention, la concentration pondérale en additif B dans le mélange est avantageusement comprise entre 1% et 50%, de préférence comprise entre 3 et 30%.

10 Plus généralement, le mélange peut être obtenu par tout dispositif convenable tel que les mélangeurs à vis sans fin ou à agitateurs compatible avec les conditions de température et de pression utilisées pour la mise en œuvre des matériaux thermoplastiques.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange fondu est mis en forme avant l'étape de refroidissement, par exemple sous forme de filaments ou joncs. Cette mise en forme peut être avantageusement réalisée par un procédé d'extrusion à travers une filière.

15 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, notamment quand le mélange fondu est mis en forme, ce mélange fondu est préférentiellement réalisé dans une extrudeuse alimentant la filière d'extrusion.

20 Le refroidissement du mélange fondu peut être réalisé par tout moyen approprié. Parmi ceux-ci, le refroidissement pneumatique ou le trempage dans un liquide sont préférés.

L'étape de récupération de la poudre de matériau thermoplastique consiste avantageusement, en un traitement de délitement des particules discrètes de matériau thermoplastique. Ce délitement peut être obtenu par application d'une force de cisaillement sur le mélange refroidi.

25 Par délitement on entend l'action qui consiste à désolidariser les particules discrètes de matériau thermoplastique des autres éléments du mélange.

30 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le délitement des particules en matériau thermoplastique est obtenu par trempage du mélange fondu refroidi dans un liquide, non solvant du matériau thermoplastique et avantageusement solvant de l'additif A et du composé B .

Le procédé de l'invention permet de fabriquer des poudres à partir de tout matériau thermoplastique.

35 A titre d'exemple de polymère thermoplastique, on peut citer les polyamides, les polyesters, les polyuréthanes, les polyoléfines telles que le polyéthylène ou le polypropylène, le polystyrène etc.

Selon un mode de réalisation particulier du procédé de l'invention, les polymères thermoplastiques préférés sont les polyamides.

Tout polyamide connu de l'homme du métier peut être utilisé dans le cadre de l'invention. Le polyamide est généralement un polyamide du type de ceux obtenus par polycondensation à partir de diacides carboxyliques et de diamines, ou du type de ceux obtenus par polycondensation de lactames et/ou aminoacides. Le polyamide de l'invention peut être un mélange de polyamides de différents types et/ou du même type, et/ou des copolymères obtenus à partir de différents monomères correspondant au même type et/ou à des types différents de polyamide.

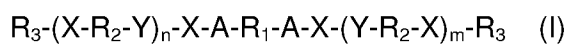
A titre d'exemple de polyamide pouvant convenir pour l'invention, on peut citer le polyamide 6, le polyamide 6,6, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4,6 ; 6,10 ; 6,12 ; 12,12, 6,36 ; les polyamides semi-aromatiques, par exemple les polyphthalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, leurs copolymères et alliages.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide est choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6,6, leurs mélanges et copolymères.

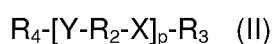
Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le polymère thermoplastique est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoile. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles sont par exemple décrits dans les documents FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069, EP 0.632.703, EP 0.682.057 et EP 0.832.149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires de même masse moléculaire.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polymère thermoplastique est un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles

-X-Y- est un radical issu de la polycondensation de deux fonctions réactives F_1 et F_2 telles que

- F_1 est le précurseur du radical -X- et F_2 le précurseur du radical -Y- ou inversement,

- les fonctions F_1 ne peuvent réagir entre elles par condensation

- les fonctions F_2 ne peuvent réagir entre elles par condensation

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

5 - R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

10 - n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

Un tel polycondensat est décrit dans la demande WO 05/019510 incorporée par référence. Avantageusement le polycondensat est un polyamide constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :

15 R₃-(X-R₂-Y)_n-X-A-R₁-A-X-(Y-R₂-X)_m-R₃ (I)

- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

R₄-[Y-R₂-X]_p-R₃ (II)

dans lesquelles :

20 - Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$,

- Y est le radical $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ quand X représente le radical $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$,

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

25 - R₂ est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R₃, R₄ représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$

30 - R₅ représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

Les polymères thermoplastiques utilisés dans l'invention peuvent contenir différents additifs tels que matifiants, stabilisants chaleur, stabilisants lumière, pigments, colorants, charges, notamment charges abrasives. A titre d'exemple, on peut notamment citer l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cérium, la silice ou le sulfure de zinc utilisés
5 comme matifiant et/ou abrasif.

Le procédé de l'invention peut mettre en œuvre un ou plusieurs additifs A.

Selon une autre caractéristique de l'invention, l'additif A est, avantageusement, un polymère du type bloc, séquencé, peigne, hyperbranché ou étoile. Ainsi, la structure compatible avec le matériau thermoplastique forme un bloc, une séquence, le squelette
10 ou les dents du peigne, le cœur ou les branches du polymère étoile ou de l'hyperbranché.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la structure compatible de l'additif A comprend des fonctions chimiquement identiques à celles du polymère thermoplastique P.

15 Selon le mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif A est choisi dans le groupe constitué par un polymère D défini ci-dessous ou un polymère hyperbranché E comprenant au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène.

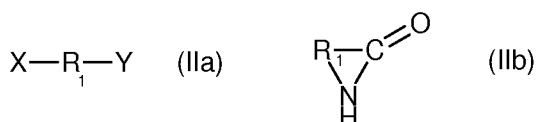
Ledit polymère D est un polymère à propriétés thermoplastiques comprenant un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène tels que :

- 20
- le bloc de polymère thermoplastique comprend une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques
 - le ou les blocs de polyoxyde d'alkylène sont reliés à au moins une partie des
25 extrémités libres de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel

De tels polymères thermoplastiques et leur procédé d'obtention sont notamment décrits dans le document WO 03/002668.

30 La chaîne macromoléculaire étoile du polymère D est avantageusement un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des monomères de formules générales (IIa) et/ou (IIb) suivantes :
35



c) le cas échéant des monomères de formule générale (III) suivante :



dans lesquelles :

- Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel
- R₁, R₂ représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,

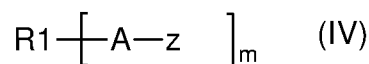
15 La chaîne macromoléculaire H du bloc de polymère thermoplastique du polymère D est avantageusement un polyamide H obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- 20 a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des lactames et/ou amino-acides
- c) un composé difonctionnel choisi parmi les acides dicarboxyliques ou les diamines,
- d) un composé monofonctionnel dont la fonction est soit une fonction amine soit une fonction acide carboxylique,

25 les fonctions de c) et d) étant amine lorsque les fonctions de a) sont acide, les fonctions de c) et d) étant acide lorsque les fonctions de a) sont amine, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de a) et la somme des groupements fonctionnels de c) et d) étant compris entre 1,5 et 0,66, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de c) et les groupements fonctionnels de d) étant compris

30 entre 0,17 et 1,5.

Avantageusement, le composé multifonctionnel des chaînes macromoléculaires étoile ou H est représenté par la formule (IV)



dans laquelle :

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 5 • A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
- Z représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
- m est un nombre entier compris entre 3 et 8.

De préférence le composé multifonctionnel est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le bloc de polyoxyde d'alkylène POA du polymère D est de préférence linéaire. Il peut être choisi parmi les blocs polyoxyde d'éthylène, polytriméthylène oxyde, polytetraméthylène oxyde. Dans le cas où le bloc est à base de polyoxyde d'éthylène, il peut comporter aux extrémités du bloc des motifs propylène glycol. Le bloc de polyoxyde d'alkylène du polymère D est de préférence un bloc de polyoxyde d'éthylène.

Avantageusement toutes les extrémités libres de la chaîne macromoléculaire du bloc de polymère thermoplastique du polymère D sont reliées à un bloc de polyoxyde d'alkylène.

Par polymère hyperbranché E selon l'invention, on entend une structure polymérique ramifiée obtenue par polymérisation en présence de composés ayant une fonctionnalité supérieure à 2, et dont la structure n'est pas parfaitement contrôlée. Il s'agit souvent de copolymères statistiques. Les polymères hyperbranchés peuvent par exemple être obtenus par réaction entre, notamment, des monomères plurifonctionnels, par exemple trifonctionnels et bifonctionnels, chacun des monomères étant porteur d'au moins deux fonctions réactives différentes de polymérisation.

Avantageusement le polymère hyperbranché E de l'invention est choisi parmi les polyesters, les polyesteramides et les polyamides hyperbranchés.

Le polymère hyperbranché E de l'invention est de préférence un copolyamide hyperbranché du type de ceux obtenus par réaction entre :

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle **A** est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, **B** est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec **A**, R

est une entité hydrocarbonée, et f est le nombre total de fonctions réactives **B** par monomère : $f \geq 2$, de préférence $2 \leq f \leq 10$;

- au moins un monomère de formule (II) suivante :



5 dans laquelle **A'**, **B'**, **R'** ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour **A**, **B**, **R** dans la formule (I)

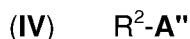
- au moins un monomère « cœur » de formule (III) suivante ou au moins un monomère « limiteurs de chaîne » de formule (IV) suivante :



10 dans laquelle :

- R^1 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- **B''** est une fonction réactive de même nature que **B** ou **B'** ;

15 - $n \geq 1$, de préférence $1 \leq n \leq 100$



dans laquelle :

- R^2 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- et **A''** est une fonction réactive de même nature que **A** ou **A'**.

le rapport molaire I/II se définissant comme suit :

$$0,05 < I/II$$

25 et de préférence

$$0,125 \leq I/II \leq 2 ;$$

au moins l'une des entités **R** ou **R'** d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) étant aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique

R_1 et/ou R_2 étant des radicaux polyoxyalkylènes

30 De tels copolyamides sont décrits dans le document WO 00/68298 A1, notamment à la page 11 lignes 3 à 6.

Les fonctions réactives de polymérisation **A**, **B**, **A'**, **B'** sont avantageusement choisies dans le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

35 Le monomère de formule (I) du copolyamide hyperbranché est avantageusement un composé dans lequel **A** représente la fonction amine, **B** la fonction carboxylique, **R** un radical aromatique et $f = 2$.

R₁ et/ou R₂ sont avantageusement des radicaux polyoxyalkylènes aminés de type Jeffamine®.

Le composé B du procédé de l'invention est insoluble et non compatible avec le matériau thermoplastique P. Avantageusement ce composé B a une structure chimique compatible avec au moins une partie de la structure de l'additif A, notamment la partie de structure de A non compatible avec le composé P. De préférence le composé B est un homopolymère de la partie non compatible de l'additif A. Comme exemple de composés B convenables pour l'invention, on peut citer les composés appartenant aux familles des polysaccharides, polyoxyalkylèneglycols, polyoléfines, silicones, les cires etc. Le composé B peut être ajouté de manière séparée de l'additif A ou sous forme de mélange avec au moins une partie de l'additif A. Le procédé de l'invention peut mettre en œuvre un ou plusieurs composés B.

Il peut également être pré mélangé avec le matériau P.

Toute méthode connue de l'homme du métier pour préparer un mélange peut être utilisée pour préparer le mélange selon l'invention. On peut par exemple réaliser un mélange intime des granulés de polymère thermoplastique P d'additif A et de composé B, ou un mélange des granulés de polymère thermoplastique P, des granulés de l'additif A et des granulés du composé B. Le polymère thermoplastique P peut également se présenter sous la forme de granulés, que l'on enrobe par l'additif A et/ou le composé B. L'additif A et le composé B peuvent être introduits dans le polymère P lors du procédé de polymérisation, avantageusement en fin de polymérisation. Il est également possible d'introduire l'additif A et le composé B dans le polymère à l'état fondu.

L'étape a) consiste à préparer le mélange à l'état fondu, sous agitation.

Cette étape est avantageusement réalisée dans tout dispositif de malaxage compatible avec les conditions de pression et température de mise en œuvre des matériaux thermoplastiques. L'étape a) est de préférence réalisée dans une extrudeuse, encore plus préférentiellement dans une extrudeuse bi-vis ou multivis.

Le mélange peut être préparé selon un mode décrit ci-dessus, puis introduit dans le dispositif d'extrusion mis en œuvre lors de l'étape a). Le mélange peut être introduit sous forme solide ou liquide, par exemple à l'état fondu.

Le mélange peut également être préparé *in situ* dans le même dispositif d'extrusion que celui mis en œuvre lors de l'étape a).

L'agitation lors de l'étape a) permet un cisaillement de la composition et un mélange efficace du matériau thermoplastique, de l'additif A et du composé B. L'énergie de cisaillement appliquée est déterminée en fonction de la nature des produits à mélanger et de la taille souhaitée des particules de matériau thermoplastique.

Le mélange, avant d'être refroidi selon l'étape b), peut être extrudé à travers une filière pour être mise en forme de jonc, de fil, de film d'une manière classique et connue de l'homme du métier.

L'étape b) consiste à refroidir le mélange pour solidifier au moins le polymère thermoplastique. Ce refroidissement peut être réalisé de manière classique à l'aide d'air ou d'eau

L'étape de délitement des particules de polymère thermoplastique à partir du mélange refroidi peut être mise en œuvre selon différents procédés.

Ainsi, un premier procédé consiste en l'application d'une force mécanique, telle qu'un frottement, un cisaillement, une torsion, nécessaire pour provoquer ce délitement ;

Dans un autre mode de réalisation, le délitement intervient instantanément quand le mélange refroidi est introduit dans un liquide tel que de l'eau, par exemple.

Dans encore un autre mode de réalisation, le liquide est avantageusement un solvant de l'additif A et du composé B. Ainsi, il est possible de récupérer, en grande partie, l'additif A et le composé B pour pouvoir, par exemple le réutiliser. De plus, la poudre de polymère thermoplastique comprendra une quantité plus faible d'impuretés, d'additif A et de composé B.

Dans d'autres cas, il peut être intéressant de ne pas éliminer l'additif A qui restera présent à la surface des particules de matériau thermoplastique, modifiant ainsi les propriétés de surface de ces particules.

Avantageusement les étapes b) et c) sont réalisées simultanément. Par exemple on peut introduire le mélange après extrusion à travers une filière directement dans un réacteur comprenant un solvant de l'additif A et du composé B et un non-solvant du polymère P.

Les particules de polymère P sont éventuellement isolées de la solution solvant/additif A/composé B. L'isolement peut être réalisé par tout moyen permettant de séparer d'une phase liquide, une phase solide en suspension. L'isolement peut consister par exemple en une filtration, une décantation, une centrifugation, une atomisation.

S'il s'agit par exemple d'une dispersion aqueuse, l'isolement peut être réalisé par exemple par atomisation pour récupérer une poudre comprenant des particules élémentaires de taille équivalente à celles présentes dans la dispersion et/ou des agrégats de particules. Ces agrégats sont généralement facilement redispersables dans un milieu aqueux tel que l'eau ou cassés par application de vibrations sur la poudre. D'autres moyens d'élimination de l'eau ou récupération de la poudre peuvent être utilisés tels que la filtration ou la centrifugation puis le séchage du gâteau de filtration.

Les particules de polymère P ainsi obtenues peuvent être lavées et séchées.

Le procédé de l'invention permet l'obtention de particules à géométrie contrôlée, notamment en ajustant l'agitation lors de l'étape a), la nature des composés A et/ou B, la température et la concentration des différents composants du mélange.

Un des objets de l'invention est les poudres de matériau thermoplastiques
5 susceptibles d'être obtenues par le procédé de l'invention.

Avantageusement les particules obtenues selon le procédé de l'invention sont des particules sphériques.

Par particule sphérique, on entend une particule de forme essentiellement sphérique.

Avantageusement le diamètre moyen de particules souhaité selon le procédé de
10 l'invention est avantageusement compris entre 0.1 et 800 μm . Le diamètre souhaité varie en fonction des domaines d'application des poudres. La taille de particules des poudres de l'invention est maîtrisée, la distribution de la taille des particules est généralement uni modale.

Par diamètre moyen, on entend la valeur du pic modal de la distribution uni modale
15 de la taille des particules.

La distribution de taille des particules est généralement déterminée par granulométrie laser selon une méthode connue de l'homme du métier.

Les particules peuvent également être de forme polyédrique régulier ou irrégulier. Ces particules constituant la poudre de matériau thermoplastique ont généralement un
20 volume poreux égal ou voisin de 0 cm^3/g car les particules ne présentent aucune porosité.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples donnés ci-dessous et en référence à la figure annexée, qui représente une
25 photographie de la dispersion obtenue.

EXEMPLES

Les matières utilisées dans les exemples sont les suivantes :

Polymère P : polyamide 66 de viscosité relative de 2.6

Additif A : copolymère polyamide - polyoxyde d'alkylène étoile hydrophile réalisé de la
30 façon suivante :

Dans une autoclave de 7.5 litres équipée d'un agitateur mécanique sont introduits : 1116,0 g d' ϵ -caprolactame (9,86 mol), 57,6 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,27 mol), 1826,4g de Jeffamine ® M2070 (0,82 mol), 1,9 g d'ULTRANOX® 236 et 3,5 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux.

35 Le mélange réactionnel est porté à 250°C sous azote et sous pression atmosphérique et maintenu à cette température pendant 1h. Puis le système est

progressivement mis sous vide pendant 30 min jusqu'à une pression de 5 mbars, puis maintenu sous vide pendant une heure supplémentaire. Le système est ensuite coulé sur un plateau.

5 **Composé B :**

- Composé B1 :Polyoxyde d'éthylène de poids moléculaire 400g/mole,
- Composé B2 :Polyoxyde d'éthylène de poids moléculaire 1 500g/mole,
- Composé B3 :Polyoxyde d'éthylène de poids moléculaire 12 000g/mole

10 On introduit dans une extrudeuse double vis 24D de type Prism des granulés de Polymère P à l'aide d'une alimentation volumétrique et un mélange de pastilles de l'additif A et de composé B (B1,B2 ou B3) à l'aide d'une alimentation pondérale. Les débits des deux doseurs sont réglés de façon à pouvoir faire varier la concentration en additif A et en composé B dans le mélange avec le polymère thermoplastique P. Les
15 mélanges sont extrudés à un débit fixé entre 1.9 et 2.2 kg/heure. Les températures des différentes plages de l'extrudeuse sont comprises entre 275 et 295°C. La vitesse est fixée à 200 rpm. La pression enregistrée est comprise entre 10 et 13 bars. Les joncs obtenus sont trempés en sortie de filière par un flux d'eau, recueillis dans une panier métallique, égouttés puis séchés.

20 Les joncs collectés sont ensuite dispersés dans de l'eau par simple agitation mécanique. La dispersion ainsi obtenue est tamisée avec un tamis 200µm pour éliminer les impuretés solides de grande taille telles que des morceaux de jonc non-dispersibles. Les rendements pondéraux de récupération de polymère thermoplastique P après tamisage sont supérieurs à 90%. La distribution granulométrique des particules
25 contenues dans la dispersion est mesurée à l'aide d'un appareil dénommé MasterSizer 2000 commercialisé par la société Malvern instruments. Cette distribution, exprimée en volume, obtenue après application d'Ultrasons, est unimodale et la valeur rapportée dans les tableaux ci-dessous correspond à la valeur du pic modal.

30 Différentes poudres ont été obtenues et caractérisées selon le mode opératoire décrit ci-dessus.

Exemples 1 à 15

Dans ces exemples, on met en œuvre différentes concentrations d'additif A, et pour chaque concentration d'additif A on fait varier la concentration de composé B afin d'obtenir différentes tailles de particules de poudre (voir tableau 1 ci-dessous).

- 5 Les pourcentages ci-dessous sont exprimés en poids par rapport au poids de la composition.

Tableau 1

Exemple n°	Polymère P (%)	Additif A (%)	Composé B2 (%)	R1	R2	Taille (µm)
1	76,0	5,0	19,0	0,240	0,792	10,0 µm
2	71,5	5,0	23,5	0,285	0,825	15,0 µm
3	68,0	5,0	27,0	0,320	0,844	20,0 µm
4	66,0	5,0	29,0	0,340	0,853	25,0 µm
5	85,0	7,5	7,5	0,150	0,500	2,5 µm
6	79,5	7,5	13,0	0,205	0,634	5,0 µm
7	73,0	7,5	19,5	0,270	0,722	10,0 µm
8	69,0	7,5	23,5	0,310	0,758	15,0 µm
9	65,5	7,5	27,0	0,345	0,783	20,0 µm
10	63,5	7,5	29,0	0,365	0,795	25,0 µm
11	88,25	10,0	1,75	0,118	0,149	1,0 µm
12	82,75	10,0	7,25	0,173	0,420	2,5 µm
13	77,0	10,0	13,0	0,230	0,565	5,0 µm
14	71,0	10,0	19,0	0,290	0,655	10,0 µm
15	66,5	10,0	23,5	0,335	0,701	15,0 µm

10

Exemples 16 à 35

Dans ces exemples, on réalise des poudres ayant des tailles de particules variables, et pour chaque taille de particules on fait varier les concentrations d'additif A et de composé B dans la composition (voir tableau 2 ci-dessous).

- 15 Les pourcentages ci-dessous sont exprimés en poids par rapport au poids de la composition.

Tableau 2

Exemple n°	Polymère P (%)	Additif A (%)	Composé B2 (%)	R1	R2	Taille (μm)
16 comparatif	83,5	16,5	0,0	0,165	0,000	1,0 μm
17	84,2	15,0	0,8	0,158	0,051	1,0 μm
18	84,8	14,0	1,2	0,152	0,079	1,0 μm
19	86,5	12,0	1,5	0,135	0,111	1,0 μm
20	89,1	9,0	1,9	0,109	0,174	1,0 μm
21	71,0	26,0	3,0	0,290	0,103	2,5 μm
22	69,0	19,5	5,0	0,245	0,204	2,5 μm
23	78,5	15,0	6,5	0,215	0,302	2,5 μm
24	81,5	11,0	7,5	0,185	0,405	2,5 μm
25	68,0	22,5	9,5	0,320	0,297	5,0 μm
26	71,0	17,5	11,5	0,290	0,397	5,0 μm
27	75,0	12,5	12,5	0,250	0,500	5,0 μm
28	78,5	8,5	13,0	0,215	0,605	5,0 μm
29	82,0	5,5	12,5	0,180	0,694	5,0 μm
30	65,0	17,5	17,5	0,350	0,500	10,0 μm
31	68,5	12,5	19,0	0,315	0,603	10,0 μm
32	72,0	8,5	19,5	0,280	0,696	10,0 μm
33	72,5	4,0	23,5	0,275	0,855	15,0 μm
34	69,5	4,0	26,5	0,305	0,869	20,0 μm
35	67,0	4,0	29,0	0,330	0,879	25,0 μm

La figure 1, correspondant aux exemples 1 à 35, illustre la relation linéaire entre les rapports massiques R1 et R2 pour une taille de particules donnée.

Exemples 36 à 44

Dans ces exemples, on réalise des poudres avec les composés B1 et B3 (voir tableau 3 ci-dessous).

10 Les pourcentages ci-dessous sont exprimés en poids par rapport au poids de la composition.

Tableau 3

Exemple n°	Polymère P (%)	Additif A (%)	Nature du Composé B	Composé B (%)	Taille (µm)
36 (comparatif)	75,0	0,0	B1	25,0	Jonc non dispersible
37	87,0	11,0	B1	2,0	0,95 µm
38	80,0	17,5	B1	2,5	1,5 µm
39	80,0	12,5	B1	7,5	3,3 µm
40 (comparatif)	89,0	0	B3	11,0	Jonc non dispersible
41	88,5	9,2	B3	2,3	1,1 µm
42 (comparatif)	79,0	0,0	B3	21,0	Jonc non dispersible
43	80,0	8,0	B3	12,0	1,7 µm
44	80,0	16,0	B3	4,0	1,4 µm

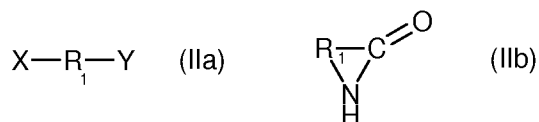
REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de poudre en matériau thermoplastique P comprenant des particules de diamètre moyen déterminé et inférieur à 1 mm, comprenant les étapes
- 5 suivantes :
- a. Former un mélange fondu dudit matériau thermoplastique P avec au moins un additif A pour obtenir une dispersion de particules discrètes du matériau thermoplastique P, ledit additif A étant formé par un matériau polymérique comprenant au moins une partie de sa structure compatible avec ledit matériau
- 10 thermoplastique P et au moins une partie de sa structure incompatible et insoluble dans ledit matériau thermoplastique P pour obtenir une dispersion de particules discrètes de matériau,
- b. Refroidir ledit mélange à une température inférieure à la température de ramollissement du matériau thermoplastique P,
- 15 c. Traiter ledit mélange refroidi pour provoquer le délitement des particules discrètes de matériau thermoplastique P
- caractérisé en ce que l'on introduit à l'étape a) au moins un composé B insoluble et non compatible avec le matériau thermoplastique P, pour obtenir des particules de diamètre moyen souhaité
- 20
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formation du mélange est obtenue par fusion de matériau thermoplastique P et addition de l'additif A et du composé B sous forme solide ou fondu et application d'une énergie de mélange pour obtenir la formation des particules discrètes de matériau thermoplastique.
- 25
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la formation du mélange est obtenue par mélange à l'état solide de particules dudit matériau thermoplastique P et des particules dudit additif A et des particules dudit composé B, et fusion du mélange de particules avec application sur le mélange fondu d'une énergie de mélange pour
- 30 obtenir la formation de particules discrètes de matériau thermoplastique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le rapport massique R_1 (masse d'additif A + masse de composé B)/(masse d'additif A + masse de composé B + masse de matériau P) est compris entre 0.01 et 0.6
- 35
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la concentration pondérale en additif A dans le mélange est comprise entre 1% et 50%

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration pondérale en composé B dans le mélange est comprise entre 1% et 50%
- 5 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange fondu est mis en forme avant l'étape de refroidissement.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le procédé de mise en forme est un procédé d'extrusion à travers une filière.
- 10 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le mélange fondu est réalisé dans une extrudeuse alimentant la filière d'extrusion.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendication précédentes, caractérisé en ce que le refroidissement est un refroidissement pneumatique.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce le refroidissement est obtenu par trempage dans un liquide.
- 20 12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement de délitement des particules en matériau thermoplastique P est obtenu par application d'une force de cisaillement sur le mélange refroidi.
- 25 13. Procédé selon l'une de revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le traitement de délitement des particules en matériau thermoplastique P est obtenu par trempage du mélange fondu refroidi dans un liquide, non solvant du matériau thermoplastique P.
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le liquide est un solvant de l'additif A et du composé B.
- 30 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide ou un polyester.
- 35 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est un polyamide choisi dans le groupe comprenant le polyamide 6, le polyamide 6,6, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4,6 ; 6,10 ; 6,12 ; 12,12, 6,36, leurs copolymères et alliages.

17. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique comprend des additifs choisis dans le groupe comprenant les matifiants, les stabilisants chaleur et/ou lumière, les pigments, les colorants, les charges, notamment les charges abrasives.
18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'additif A est un polymère du type bloc, séquence, peigne, hyperbranché, étoile.
19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que la structure compatible avec le matériau thermoplastique constitue un bloc d'un polymère type bloc, une séquence d'un polymère séquencé, les dents d'un polymère peigne, le cœur ou les branches d'un polymère étoile ou hyperbranché.
20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la structure compatible de l'additif A comprend des fonctions identiques à celles du polymère thermoplastique.
21. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'additif A est un copolymère bloc D comprenant un bloc de polymère thermoplastique et au moins un bloc de polyoxyde d'alkylène tel que :
- le bloc de polymère thermoplastique comprend une chaîne macromoléculaire étoile ou H comprenant au moins un cœur multifonctionnel et au moins une branche ou un segment de polymère thermoplastique relié au cœur, le cœur comprenant au moins trois fonctions réactives identiques
 - le ou les blocs de polyoxyde d'alkylène sont reliés à au moins une partie des extrémités libres de la chaîne macromoléculaire étoile ou H, choisie parmi les extrémités de branche ou segment de polymère thermoplastique et les extrémités du cœur multifonctionnel
22. Procédé selon la revendication 21 caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire étoile du bloc de polymère thermoplastique du polymère D est un polyamide étoile obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :
- a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
 - b) des monomères de formules générales (IIa) et/ou (IIb) suivantes :

21



c) le cas échéant des monomères de formule générale (III) suivante :



dans lesquelles :

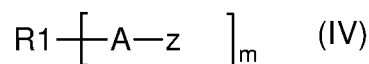
- Z représente une fonction identique à celle des fonctions réactives du composé multifonctionnel
- R₁, R₂ représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou
10 aromatiques, substitués ou non, identiques ou différents, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique, ou
- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine
15 primaire,

23. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que la chaîne macromoléculaire H du bloc de polymère thermoplastique du polymère D est un polyamide H obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- 20 a) un composé multifonctionnel comprenant au moins trois fonctions réactives identiques choisies parmi la fonction amine et la fonction acide carboxylique
- b) des lactames et/ou amino-acides
- c) un composé difonctionnel choisi parmi les acides dicarboxyliques ou les diamines,
- 25 d) un composé monofonctionnel dont la fonction est soit une fonction amine soit une fonction acide carboxylique,

les fonctions de c) et d) étant amine lorsque les fonctions de a) sont acide, les fonctions de c) et d) étant acide lorsque les fonctions de a) sont amine, le rapport en équivalents entre les groupements fonctionnels de a) et la somme des groupements fonctionnels de c) et d) étant compris entre 1,5 et 0,66, le rapport en équivalents entre
30 les groupements fonctionnels de c) et les groupements fonctionnels de d) étant compris entre 0,17 et 1,5.

24. Procédé selon l'une des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est représenté par la formule (IV)



dans laquelle :

- R_1 est un radical hydrocarboné comprenant au moins deux atomes de carbone linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 5
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique comprenant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - Z représente un radical amine primaire ou un radical acide carboxylique
 - m est un nombre entier compris entre 3 et 8.
- 10
25. Procédé selon l'une des revendications 21 à 24, caractérisé en ce que le composé multifonctionnel est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.
- 15
26. Procédé selon l'une des revendications 21 à 25, caractérisé en ce que le bloc de polyoxyde d'alkylène du polymère D est linéaire.
27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que le bloc de polyoxyde d'alkylène du polymère D est un bloc de polyoxyde d'éthylène.
- 20
28. Procédé selon l'une des revendications 21 à 27, caractérisé en ce que les extrémités libres de la chaîne macromoléculaire du bloc de polymère thermoplastique du polymère D sont reliées à un bloc de polyoxyde d'alkylène.
- 25
29. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le polymère hyperbranché E est choisi parmi les polyesters, les polyesteramides, les polyamides.
30. Procédé selon la revendication 19 ou 29, caractérisé en ce que le polymère hyperbranché E est un copolyamide hyperbranché du type de ceux obtenus par
- 30
- réaction entre :

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle **A** est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, **B** est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec **A**, R

est une entité hydrocarbonée, et f est le nombre total de fonctions réactives **B** par monomère : $f \geq 2$, de préférence $2 \leq f \leq 10$;

- au moins un monomère de formule (II) suivante :



5 dans laquelle **A'**, **B'**, **R'** ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour **A**, **B**, **R** dans la formule (I)

- au moins un monomère « cœur » de formule (III) suivante ou au moins un monomère « limiteurs de chaîne » de formule (IV) suivante :



10 dans laquelle :

- R^1 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- **B''** est une fonction réactive de même nature que **B** ou **B'** ;

15 - $n \geq 1$, de préférence $1 \leq n \leq 100$



dans laquelle :

- R^2 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- et **A''** est une fonction réactive de même nature que **A** ou **A'**.

le rapport molaire I/II se définissant comme suit :

$$0,05 < I/II$$

25 et de préférence

$$0,125 \leq I/II \leq 2 ;$$

au moins l'une des entités **R** ou **R'** d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) étant aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique

R_1 et/ou R_2 étant des radicaux polyoxyalkylènes

30 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que les fonctions réactives de polymérisation **A**, **B**, **A'**, **B'** sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

35 32. Procédé selon la revendication 30 ou 31, caractérisé en ce que le monomère de formule (I) est un composé dans lequel **A** représente la fonction amine, **B** la fonction carboxylique, **R** un radical aromatique et $f = 2$

33. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé B a une structure compatible avec au moins une partie de la structure de l'additif A.

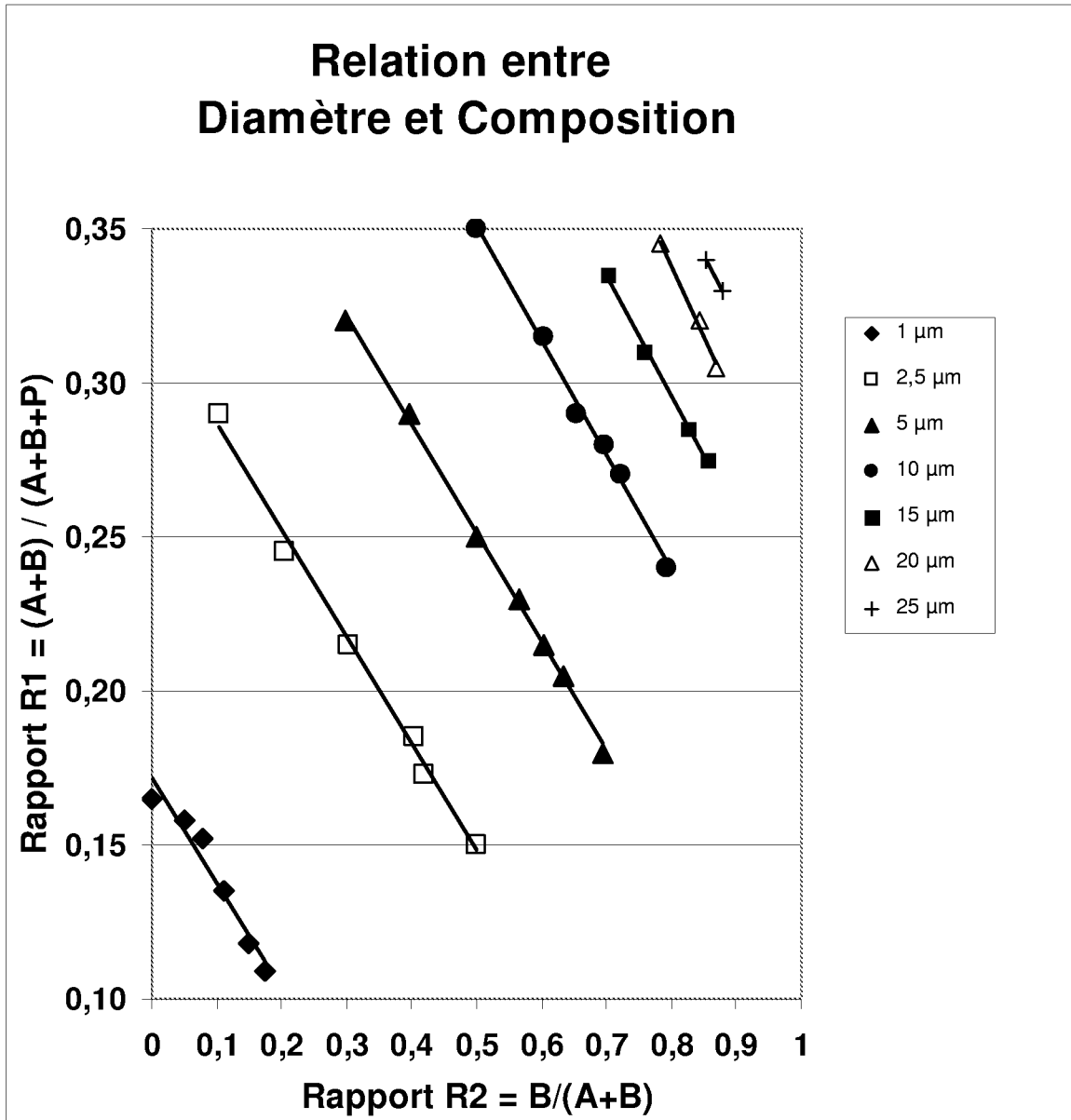
5

34. Procédé selon la revendication 33, caractérisé en ce que le composé B est choisi parmi les composés appartenant aux familles des polysaccharide, polyoxyalkylèneglycols, polyoléfines, silicones.

10 35. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le diamètre moyen des particules souhaité est compris entre 0.1 et 800 μm

36. Poudre de matériau thermoplastique P susceptible d'être obtenue selon le procédé selon l'une des revendications 1 à 35.

15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/053251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L77/00 B29B9/06 B29B9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/002668 A (RHODIANYL [FR]; LAGRANGE JEAN-PAUL [FR]; PAULO CHRISTOPHE [FR]; SASSI) 9 January 2003 (2003-01-09) page 17, line 12 - line 18; examples 4,5,10-17 page 18, line 15 - line 21 page 19, line 1 - line 10 page 20, line 8 - line 9	1-28, 33, 35, 36
P, X	WO 2006/040443 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; HERVE PASCAL [FR]; PAULO CHRISTOPHE [FR]; R) 20 April 2006 (2006-04-20) page 10, line 8 - line 16; claims 32-35 ----- -/--	1-36

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 May 2007	16/05/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Lohner, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/053251

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94/06059 A (INDIGO NV [NL]; LANDA BENZION [CA]; BEN AVRAHAM PERETZ [IL]; BOSSIDON) 17 March 1994 (1994-03-17) page 1, line 3 - line 5; claims 1,4,6,11 page 3, line 1 - page 5, line 7 page 8, line 31 - page 10, line 30 -----	1-15,17, 33-36
A	WO 00/68298 A (RHODIANYL [FR]; BOUQUEREL FRANCK [FR]; SASSI JEAN FRANCOIS [FR]) 16 November 2000 (2000-11-16) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/053251

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03002668	A	09-01-2003	BR 0211304 A	14-09-2004
			CA 2451575 A1	09-01-2003
			CN 1535298 A	06-10-2004
			EP 1406971 A1	14-04-2004
			FR 2826661 A1	03-01-2003
			JP 2004530788 T	07-10-2004
			TW 229111 B	11-03-2005
			US 2004242788 A1	02-12-2004
			ZA 200309941 A	18-08-2004
			WO 2006040443	A
WO 9406059	A	17-03-1994	DE 69330525 D1	06-09-2001
			DE 69330525 T2	25-04-2002
			EP 0658255 A1	21-06-1995
			HK 1009609 A1	15-02-2002
			JP 10504045 T	14-04-1998
			JP 3176925 B2	18-06-2001
			SG 44019 A1	14-11-1997
			WO 0068298	A
			AT 253612 T	15-11-2003
			AU 4414000 A	21-11-2000
			BR 0011196 A	19-02-2002
			CA 2373024 A1	16-11-2000
			CN 1354767 A	19-06-2002
			CZ 20013958 A3	17-04-2002
			DE 60006383 D1	11-12-2003
			DE 60006383 T2	16-09-2004
			EP 1183301 A1	06-03-2002
			ES 2204577 T3	01-05-2004
			FR 2793252 A1	10-11-2000
			HU 0201073 A2	29-07-2002
			JP 3766595 B2	12-04-2006
			JP 2002544307 T	24-12-2002
			PL 351817 A1	16-06-2003
			RU 2223287 C2	10-02-2004
			SK 16002001 A3	09-05-2002
			TR 200200166 T2	22-04-2002
			TW 251002 B	11-03-2006
			US 6872800 B1	29-03-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2007/053251

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. C08L77/00 B29B9/06 B29B9/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

 Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
 C08L B29B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

 Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 03/002668 A (RHODIANYL [FR]; LAGRANGE JEAN-PAUL [FR]; PAULO CHRISTOPHE [FR]; SASSI) 9 janvier 2003 (2003-01-09) page 17, ligne 12 - ligne 18; exemples 4,5,10-17 page 18, ligne 15 - ligne 21 page 19, ligne 1 - ligne 10 page 20, ligne 8 - ligne 9 -----	1-28, 33, 35, 36
P, X	WO 2006/040443 A (RHONE POULENC CHIMIE [FR]; HERVE PASCAL [FR]; PAULO CHRISTOPHE [FR]; R) 20 avril 2006 (2006-04-20) page 10, ligne 8 - ligne 16; revendications 32-35 ----- -/--	1-36

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

 Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 mai 2007

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/05/2007

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lohner, Pierre

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 94/06059 A (INDIGO NV [NL]; LANDA BENZION [CA]; BEN AVRAHAM PERETZ [IL]; BOSSIDON) 17 mars 1994 (1994-03-17) page 1, ligne 3 - ligne 5; revendications 1,4,6,11 page 3, ligne 1 - page 5, ligne 7 page 8, ligne 31 - page 10, ligne 30 -----	1-15,17, 33-36
A	WO 00/68298 A (RHODIANYL [FR]; BOUQUEREL FRANCK [FR]; SASSI JEAN FRANCOIS [FR]) 16 novembre 2000 (2000-11-16) cité dans la demande -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/053251

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03002668	A	09-01-2003	BR 0211304 A	14-09-2004
			CA 2451575 A1	09-01-2003
			CN 1535298 A	06-10-2004
			EP 1406971 A1	14-04-2004
			FR 2826661 A1	03-01-2003
			JP 2004530788 T	07-10-2004
			TW 229111 B	11-03-2005
			US 2004242788 A1	02-12-2004
			ZA 200309941 A	18-08-2004

WO 2006040443	A	20-04-2006	AUCUN	

WO 9406059	A	17-03-1994	DE 69330525 D1	06-09-2001
			DE 69330525 T2	25-04-2002
			EP 0658255 A1	21-06-1995
			HK 1009609 A1	15-02-2002
			JP 10504045 T	14-04-1998
			JP 3176925 B2	18-06-2001
			SG 44019 A1	14-11-1997

WO 0068298	A	16-11-2000	AT 253612 T	15-11-2003
			AU 4414000 A	21-11-2000
			BR 0011196 A	19-02-2002
			CA 2373024 A1	16-11-2000
			CN 1354767 A	19-06-2002
			CZ 20013958 A3	17-04-2002
			DE 60006383 D1	11-12-2003
			DE 60006383 T2	16-09-2004
			EP 1183301 A1	06-03-2002
			ES 2204577 T3	01-05-2004
			FR 2793252 A1	10-11-2000
			HU 0201073 A2	29-07-2002
			JP 3766595 B2	12-04-2006
			JP 2002544307 T	24-12-2002
			PL 351817 A1	16-06-2003
			RU 2223287 C2	10-02-2004
			SK 16002001 A3	09-05-2002
			TR 200200166 T2	22-04-2002
			TW 251002 B	11-03-2006
			US 6872800 B1	29-03-2005
