

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 416 332**

51 Int. Cl.:

C08J 3/14 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08G 69/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2005 E 05817256 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 1814931**

54 Título: **Procedimiento de obtención de partículas de poliamida o de copoliesteramida**

30 Prioridad:

12.11.2004 FR 0412029

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

31.07.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:

**OUVRARD, THIERRY;
SENNINGER, THIERRY;
LOYEN, KARINE y
SENFF, HOLGER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 416 332 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de partículas de poliamida o de copoliesteramida.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de las resinas de poliamida en polvo cuyo diámetro medio está comprendido entre 40 μm y 150 μm , de preferencia entre 60 y 100 μm cuya distribución granulométrica es estrecha y, de manera más particular, aquellas que se presentan en forma de partículas esféricas, es decir unas partículas en forma de esferoides, siendo un esferoide un sólido más o menos esférico.

10 Los polvos de poliamida y, en particular, los que se presentan en forma de partículas esféricas se utilizan para el revestimiento de sustratos, en particular metálicos (*coil-coating*), en composiciones de tintas y de pinturas, sólidas o líquidas, así como en unas formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas. Como para todas las resinas de poliamida, estos polvos presentan una gran resistencia química frente a numerosos productos, en particular compuestos orgánicos como aldehídos, cetonas, ésteres, grasas, hidrocarburos, y unas excelentes propiedades mecánicas (resistencia a la fricción, a los golpes, a la abrasión).

15 Un procedimiento para sintetizar polvos de poliamida 12 perfectamente esféricos consiste en disolver la lauril lactama a 140 °C en una parafina líquida que contiene estearato de potasio y a continuación en iniciar la polimerización añadiendo lactama de potasio y tricloruro de fósforo (J61-233.019 y J72-024.960). Este método se traslada a la síntesis de polvos perfectamente esféricos de copoliamidas obtenidos a partir de lauril lactama y de una o varias lactamas diferentes como la caprolactama (**J72-025.157**). Los polvos que se obtienen mediante este procedimiento no tienen apenas ninguna porosidad.

20 Es habitual obtener a nivel industrial partículas porosas de poliamida, en particular esféricas, con una estrecha distribución granulométrica mediante la polimerización aniónica de lactama(s) en suspensión (FR 1213993, FR 1602751) o en solución (DE 1183680) en un líquido orgánico. Los procedimientos que se describen en estas patentes permiten obtener de manera directa unas partículas de poliamida que se separan por sí mismas del medio líquido a medida que se van formando. Los disolventes orgánicos empleados para la polimerización aniónica se seleccionan, por lo general, entre los hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, solos o mezclados (por ejemplo fracciones de hidrocarburos), situándose su intervalo de ebullición por lo general entre 140 y 170 °C. La lactama o la mezcla de lactamas inicialmente se disuelven por completo en el disolvente o la mezcla de disolventes en presencia de otros ingredientes como, por ejemplo, una carga mineral u orgánica. Tal y como se muestra en las patentes FR 1213993, FR 1521130 y EP 192515, el diámetro medio de las partículas se ajusta por medio de los parámetros de procedimiento que son la velocidad de agitación, la adición dosificada en porciones sucesivas de los reactivos o la masa de carga introducida. Tal y como se muestra en las patentes EP 303530 y EP 192515, la carga que se añade desempeña la función de gérmenes de cristalización.

35 Para algunas aplicaciones, como por ejemplo para el *coil-coating*, es necesario obtener partículas de poliamida o de copoliesteramida con un diámetro medio superior a 40 μm , e incluso superior a 60 μm . Hemos probado unas cargas finamente divididas generadoras de gérmenes cristalinos (p. ej.: sílice pirogenada), en las condiciones del documento EP 192515 reduciendo la velocidad de agitación y/o reduciendo la cantidad de gérmenes introducida. Pero, estas acciones no permiten obtener de forma reproducible unas partículas con un diámetro superior a 40 μm y resulta prácticamente imposible obtener partículas con un diámetro superior a 60 μm . En este caso, la velocidad de agitación no se puede reducir excesivamente ya que es necesario garantizar a pesar de todo la homogeneidad del medio reactivo. La reducción de la cantidad de carga tampoco permite aumentar el diámetro ya que las impurezas, que sin duda desempeñan la función de gérmenes perturbadores, pueden estar presentes en una cantidad demasiado grande en el medio reactivo.

40 La solicitante ha constatado que para resolver este problema técnico y obtener unas partículas de poliamida o copoliesteramida con una distribución granulométrica estrecha y con un diámetro medio comprendido entre 40 y 150 μm , de preferencia entre 60 y 100 μm , hay que introducir en el medio de polimerización una sílice seleccionada entre las sílices que se fabrican de acuerdo con un procedimiento de precipitación y con un diámetro medio comprendido entre 1 y 30 μm , de preferencia comprendido entre 2 y 20 μm , de manera ventajosa entre 3 y 11 μm y de manera aun más ventajosa entre 4 y 8 μm .

50 De este modo, la introducción de dicha sílice permite reducir el efecto de las impurezas que estarían presentes en el medio reactivo y permite evitar que se reduzca de manera en exceso la velocidad de agitación. Este tipo de carga mineral aporta, por lo tanto, la garantía de obtener unas partículas de poliamida o de copoliesteramida con un diámetro medio superior a 40 μm , de preferencia superior a 60 μm .

55 En la patente EP 192515, se describe un procedimiento de obtención de partículas de poliamida mediante una polimerización aniónica de lactama(s) en solución en presencia de una carga orgánica o mineral finamente dividida. La carga puede ser sílice finamente dividida y deshidratada.

En la patente EP 303530, se describe un procedimiento de obtención de partículas de poliamida con un diámetro medio comprendido entre 1 y 20 μm mediante una polimerización aniónica de lactama(s) en un disolvente en el cual

la (las) lactamas(s) está(n) en estado de sobresaturación. Se puede introducir en el medio reactivo unos gérmenes de cristalización que se presentan en forma de carga finamente dividida que puede ser sílice o talco.

En la patente FR 1601195, la polimerización de la lactama en solución se pone en presencia de un polvo de poliamida ya formado.

- 5 En la patente FR 1213993, la polimerización de la lactama en solución se lleva sin aglomeración de la poliamida por las paredes del reactor en presencia de polvo de poliamida ya formado. También se pueden añadir al principio pigmentos como negro de carbono o dióxido de titanio.

En todas estas patentes, la carga que se introduce en el medio de polimerización está constituida por partículas minerales finamente divididas o por polvo de poliamida.

- 10 En la patente EP 1172396, se describe un procedimiento de obtención de partículas de copoliesteramidas mediante la copolimerización de dos lactamas y de una lactona en presencia de una carga mineral u orgánica finamente dividida cuyo diámetro medio está comprendido entre 0,01 y 10 μm .

- 15 En ninguno de estos documentos se describe que el uso de una sílice fabricada de acuerdo con un procedimiento de precipitación y con un diámetro medio comprendido entre 1 y 30 μm permite obtener unas partículas de poliamida o de copoliesteramida con un diámetro comprendido entre 40 y 150 μm .

- 20 La invención se refiere a un procedimiento de obtención de partículas de polvo de poliamida o de copoliesteramida con un diámetro medio comprendido entre 40 y 150 μm , de preferencia entre 60 y 100 μm , mediante la polimerización aniónica de al menos un monómero polimerizable que consiste en introducir en el medio reactivo una sílice fabricada de acuerdo con un procedimiento de precipitación con un diámetro medio comprendido entre 1 y 30 μm .

De acuerdo con un modo de realización, las partículas de poliamida o de copoliesteramida tienen un diámetro medio comprendido entre 60 y 100 μm .

Las partículas de poliamida o de copoliesteramida tienen una forma esferoidal.

De acuerdo con un modo de realización, el diámetro medio de la sílice está comprendido entre 2 y 20 μm .

- 25 De acuerdo con un modo de realización, el diámetro medio de la sílice está comprendido entre 3 y 11 μm .

De acuerdo con un modo de realización, el diámetro medio de la sílice está comprendido entre 4 y 8 μm .

De acuerdo con un modo de realización, la sílice se selecciona entre las sílices que la empresa Degussa vende bajo la denominación comercial de SIPERNAT® 320 DS o SIPERNAT® 50 S o entre las sílices que la empresa Grace vende bajo la denominación comercial de Syloid® 807, Syloid® ED2 y Syloid® ED5.

- 30 De acuerdo con un modo de realización, la relación en peso de la carga mineral con respecto al o a los monómero(s) polimerizable(s) está comprendida entre 10 y 50.000 ppm, de preferencia entre 100 y 20.000 ppm, y de manera ventajosa entre 100 y 15.000 ppm.

De acuerdo con un modo de realización, el o los monómeros polimerizable(s) se selecciona(n) entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama.

- 35 De acuerdo con un modo de realización, las partículas de poliamida son de poliamida 12, de poliamida 6 o de poliamida 6/12.

De acuerdo con un modo de realización, se polimeriza una mezcla de monómeros que comprende en % molar, haciendo un total de 100 %:

- 40
- entre un 1 y un 98 % de una lactama seleccionada entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama;
 - entre un 1 y un 98 % de una lactama diferente de la anterior seleccionada entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama;
 - entre un 1 y un 98 % de una lactona seleccionada entre la caprolactona, la valerolactona y la butirolactona.

De acuerdo con un modo de realización, se añade al medio reactivo al menos una N,N'-alquileo bis amida.

- 45 De acuerdo con un modo de realización, se utiliza como disolvente, una fracción de hidrocarburos parafínicos cuyo intervalo de ebullición está comprendido entre 120 y 170 °C, de preferencia entre 140 y 170 °C.

La invención también se refiere a un polvo de poliamida o a un polvo de copoliesteramida que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad.

La invención también se refiere al uso de un polvo definido con anterioridad para fabricar: revestimientos, composiciones de tinta, composiciones de pinturas, composiciones cosméticas, composiciones farmacéuticas, aleaciones con polvos metálicos, aleaciones con polvos de óxidos metálicos u objetos mediante la aglomeración de dicho polvo por la fusión producida con un haz láser (*laser sintering*), una radiación IR o una radiación UV.

- 5 De acuerdo con un modo de realización, se utiliza un polvo como se ha definido con anterioridad para fabricar un revestimiento de sustrato metálico, como un revestimiento de chapa de acero o de aluminio, o un revestimiento de sustrato plástico.

De acuerdo con un modo de realización, se utiliza un polvo como se ha definido con anterioridad para fabricar un plasto-imán.

- 10 A continuación, se va a describir de manera más detallada la invención.

La carga mineral

Se prefieren de manera particular las sílices precipitadas que se venden bajo las denominaciones comerciales SIPERNAT® 320 DS, SIPERNAT® 50 S y Syloid® ED5, pero no son excluyentes.

El o los monómero(s) polimerizable(s)

- 15 El o los monómero(s) polimerizable(s) que se utiliza(n) en la invención se selecciona(n) entre las lactamas, como por ejemplo la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama, la capril lactama o sus mezclas. De preferencia, se utiliza la lauril lactama sola, la caprolactama sola o su mezcla.

- También se puede considerar la copolimerización de varias lactamas con una lactona que conduce a una copoliesteramida tal y como se describe en la patente EP 1172396. En este caso, se copolimeriza una mezcla que comprende en % molar, haciendo un total de 100 %:

- 20
- entre un 1 y un 98 % de una lactama seleccionada entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama;
 - entre un 1 y un 98 % de una lactama diferente de la anterior seleccionada entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama;
- 25
- entre un 1 y un 98 % de una lactona seleccionada entre la caprolactona, la valerolactona y la butirolactona.

En el caso de una copoliesteramida, de manera ventajosa, se utiliza la caprolactama, la lauril lactama y la caprolactona en las proporciones (% molar) respectivas siguientes: 30-46 %, 30-46 % y 8-40 % (haciendo un total de 100 %).

- 30 De preferencia, el procedimiento se aplica a las lactamas y a sus mezclas más que a las mezclas de varias lactamas y de una lactona.

La polimerización

Al tratarse de la polimerización aniónica la que se utiliza para la obtención de las partículas de poliamida o de copoliesteramida, esta se conduce en un disolvente.

- El disolvente

- 35 El disolvente utilizado disuelve el o los monómero(s), pero no las partículas de polímero que se forman durante la polimerización. Se dan algunos ejemplos de disolvente en la patente EP 192515. De manera ventajosa, el disolvente es una fracción de hidrocarburos parafínicos cuyo intervalo de ebullición está comprendido entre 120 y 170 °C, de preferencia entre 140 y 170 °C.

- 40 El disolvente puede estar sobresaturado en monómero(s) a la temperatura de iniciación, es decir a la temperatura a la que se inicia la polimerización. Diferentes medios permiten sobresaturar el disolvente en monómero(s). Uno de estos medios puede consistir en saturar el disolvente en monómero(s) a una temperatura superior a la de iniciación, a continuación en bajar la temperatura hasta la temperatura de iniciación. Otro medio puede consistir en saturar prácticamente el disolvente en monómero(s) a la temperatura de iniciación, a continuación en añadir, siempre a esta temperatura, una amida primaria que contiene, de preferencia, entre 12 y 22 átomos de carbono, como por ejemplo
- 45 la oleamida, la N-estearamida, la erucamida, la isostearamida o bien una N,N'-alquileo bis amida de las que se dan algunos ejemplos más adelante.

- También se puede realizar la polimerización en un disolvente no sobresaturado en monómero(s). En este caso, el medio reactivo contiene el o los monómero(s) disueltos en el disolvente con una concentración alejada de la sobresaturación a la temperatura de iniciación. De preferencia, la polimerización se realiza de acuerdo con la
- 50 invención en un disolvente no sobresaturado en monómero(s).

- El catalizador

5 Se utiliza un catalizador seleccionado entre los catalizadores habituales de la polimerización aniónica de las lactamas. Se trata de una base lo suficientemente fuerte como para conducir a un lactamato tras la reacción con la lactama o la mezcla de lactamas. Se puede considerar una combinación de varios catalizadores. A título de ejemplos no excluyentes, se pueden citar el hidruro de sodio, el hidruro de potasio, el sodio, el metilato y/o el etilato de sodio. La cantidad de catalizador(es) introducida puede variar por lo general entre 0,5 y 3 moles para 100 moles de monómero(s).

- El activador

10 También se añade un activador cuya función es provocar y/o acelerar la polimerización. El activador se selecciona entre las lactamas-N-carboxianilidas, los (mono)isocianatos, los poliisocianatos, las carbodiimidias, las cianamidas, las acil lactamas y acilcarbamatos, las triazinas, las ureas, las imidas N-sustituidas, los ésteres y el tricloruro de fósforo. También puede eventualmente tratarse de una mezcla de varios activadores. El activador también puede eventualmente formarse *in situ*, por ejemplo, mediante la reacción de un isocianato de alquilo con la lactama para dar una acil lactama.

15 La relación molar entre catalizador/activador está comprendida entre 0,2 y 2, de preferencia entre 0,8 y 1,2.

- Las cargas o aditivos

También se puede añadir en el medio reactivo todo tipo de cargas (pigmentos, colorantes) o aditivos (antioxidantes, anti-UV, plastificantes...) con la condición de que todos los compuestos estén bien secos y sean inertes frente al medio reactivo.

20 También se puede añadir de manera ventajosa al menos una N,N'-alquileo bis amida tal y como se indica en el documento EP 192515, al ser la cantidad de N,N'-alquileo bis amida(s) introducida por lo general del orden de entre 0,001 y 4 moles para 100 moles de monómero(s). Entre las N,N'-alquileo bis amidas especialmente recomendadas, se pueden citar las N,N'-alquileo bis amidas de ácidos grasos y mejor aun:

➤ la N,N'-etileno bis-estearamida de fórmula $C_{17}H_{35}-C(=O)-NH-CH_2CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{35}$;

25 ➤ la N,N'-etileno bis-oleamida de fórmula $C_{17}H_{33}-C(=O)-NH-CH_2CH_2-NH-C(=O)-C_{17}H_{33}$;

➤ las N,N'-alquileo bispalmitamida, gadoleamida, cetoleamida, erucamida.

- El procedimiento

30 La polimerización aniónica se lleva a cabo de manera continua o bien, de preferencia, de manera discontinua (*batch*). En modo discontinuo, se introduce el disolvente, a continuación de manera simultánea o sucesivamente el o los monómero(s), eventualmente una N,N'-alquileo bis amida, la carga mineral, el catalizador y el activador. Se recomienda introducir, en primer lugar, el disolvente y el o los monómero(s) y a continuación eliminar cualquier traza de agua, por ejemplo por medio de una destilación azeotrópica, a continuación añadir el catalizador una vez el medio es anhidro. La carga mineral se puede introducir, por ejemplo, tras la introducción del o de los monómero(s). Puede resultar ventajoso para evitar el apelmazamiento o la pérdida de control de la polimerización introducir el
35 activador no de una vez, sino de manera incremental o bien a una velocidad de introducción dada.

Se opera a la presión atmosférica o bien a una presión ligeramente superior (presión parcial del disolvente caliente) y a una temperatura comprendida entre 20 °C y la temperatura de ebullición del disolvente. La temperatura de iniciación y de polimerización de las lactamas está por lo general comprendida entre 70 y 150 °C, de preferencia entre 80 y 130 °C.

40 La relación en peso de la carga mineral con respecto al o a los monómero(s) introducido(s) está, por lo general, comprendida entre 10 y 50.000 ppm, de preferencia entre 100 y 40.000 ppm, de manera aun más preferente entre 100 y 20.000 ppm, de manera ventajosa entre 100 y 15.000 ppm, y de manera más ventajosa entre 100 y 10.000 ppm.

45 Las partículas de polvo de poliamida o copoliesteramida de acuerdo con la invención presentan, además, la ventaja de ser porosas, lo que permite obtener una capacidad de absorción especialmente interesante, por ejemplo en las formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas o en las pinturas.

Los polvos de poliamida o copoliesteramida de acuerdo con la invención y en particular aquellas cuyas partículas tiene una forma esferoidal se pueden utilizar de manera ventajosa para revestimientos de sustrato, en particular en las composiciones de tintas y pinturas sólidas o líquidas, así como en formulaciones cosméticas y/o farmacéuticas. Para el revestimiento de sustratos, de manera más particular de sustratos metálicos, estas se recomiendan en
50 particular en los procedimientos de tipo *coil coating* (revestimiento en línea de chapa de acero o de aluminio).

Estas también se pueden utilizar como aditivo en los revestimientos de recipientes metálicos (por ejemplo latas de bebida) o de aluminio (latas de conserva) designadas por el nombre genéricos de *can-coating*.

Estas también se pueden utilizar como aditivo en los revestimientos para sustratos plásticos mediante el procedimiento UV-reticuable con el fin de dar un efecto granulado o texturado a la superficie del sustrato.

5 Estas se pueden utilizar también de manera ventajosa como ligantes para la aglomeración de polvos metálicos o de polvos de óxidos metálicos. En este último caso, las piezas que se obtienen se denominan plasto-imanés y se utilizan en los motores eléctricos en miniatura.

Estos polvos también se pueden utilizar en el marco del procedimiento de fabricación de objetos mediante la fusión que provoca un haz láser (*laser sintering*), una radiación IR o una radiación UV. La técnica del *laser sintering* se describe en la solicitud de patente EP 1571173 de la solicitante.

10 Los polvos de copoliésteramida de acuerdo con la invención presentan una temperatura de fusión comprendida entre 80 y 220 °C. Estos se pueden utilizar en particular en los papeles de transferencia o bien en composiciones cosméticas.

Se van a dar a continuación algunos ejemplos de la invención.

Ejemplos

- Cargas utilizadas

15 Características de acuerdo con las fichas técnicas o análisis de los proveedores:

SIPERNAT® 320 DS: sílice precipitada con un diámetro medio de 5 µm (de conformidad con la norma ASTM C 690-1992), que presenta una superficie específica de 175 m²/g (ISO 5794-1), una absorción de aceite de 235 g/100 g (DIN 53601) y un pH de 6,3 (5 % en el agua, ISO 787-9).

20 **SIPERNAT® 50 S:** sílice precipitada con un diámetro medio de 7,5 µm (de conformidad con la norma ASTM C 690-1992), que presenta una superficie específica de 450 m²/g (ISO 5794-1) y una absorción de 325 g/100 g (DIN 53601).

25 **AEROSIL® R 972:** sílice ahumada hidrófoba con un pH comprendido entre 3,6 y 4,4 compuesto por partículas primarias elementales de 16 nm que tienen tendencia a aglomerarse en partículas más grandes y con una superficie específica de 110 m²/g (ISO 5794-1). Esta sílice se ha sometido a un tratamiento hidrófobo por medio de grupos dimetilsililo o trimetilsililo.

Syloid® **ED5:** sílice con un diámetro medio de 8,4-10,2 µm (Malvern méthode Q013 de la empresa Grace Davison), sin tratamiento de superficie y con un pH comprendido entre 6,0 y 8,5 (DIN EN ISO 787-9).

Syloid® **ED2:** sílice con un diámetro medio de 3,9-4,7 µm (Malvern méthode Q013 de la empresa Grace Davison), sin tratamiento de superficie y con un pH comprendido entre 6,0 y 8,5 (DIN EN ISO 787-9).

30 Syloid® **C807:** sílice con un diámetro medio de 6,7-7,9 µm (Malvern méthode Q013 de la empresa Grace Davison), sin tratamiento de superficie y con un pH comprendido entre 2,9 y 3,7 (DIN EN ISO 787-9).

Ejemplo 1

35 En un reactor metálico de 5 litros equipado con un agitador de palas, con una doble envolvente por la cual circula aceite de calentamiento, con un sistema de vaciado por el fondo, con un cámara de introducción de los reactivos y con un dispositivo de destilación azeotrópica en vacío y barrido por una corriente de nitrógeno seco, se introducen de manera sucesiva 2.800 ml de disolvente White® D25 (fracción de hidrocarburo suministrada por la empresa Districhimie), 899 g de lauril lactama (lactama 12) seca, 14,4 g de N,N'-etilenobistereamida (EBS) y 0,36 g de sílice con un diámetro medio de 5 µm comercializada por la empresa Degussa bajo la denominación SIPERNAT® 320 DS.

40 La mezcla reactiva se agita a una velocidad de 550 vueltas/min y a continuación se calienta de forma progresiva desde la temperatura ambiente hasta los 110 °C en 30 min. Con un vacío de 2,66.10⁴ Pa, se destilan 290 ml de disolvente con el fin de arrastrar por azeotropía cualquier traza de agua. El reactor, siempre en agitación, se lleva a la presión atmosférica y la temperatura se lleva a los 105 °C. Se introducen entonces 1,44 g de hidruro de sodio dispersado en aceite al 60 % en peso y se reduce la agitación a 500 vueltas/min durante 30 min.

45 Se inyectan de manera continua 27,6 g de isocianato de estearilo (ICS) durante 3 h y a continuación se lleva la mezcla a 110 °C durante 1 h.

Se enfría a 80 °C la mezcla reactiva que se presenta en forma de una papilla que se extrae por el fondo del reactor y que comprende el disolvente, los reactivos de inicio que no han reaccionado y el polvo de poliamida 12 formado.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 2 (comparativo)

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 1, pero sustituyendo la sílice SIPERNAT® 320 DS por la sílice ultrafina (con un diámetro medio de 16 nm) que la empresa Degussa vende bajo la denominación comercial de AEROSIL® R 972.

- 5 Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas. Un análisis DSC de conformidad con la norma ISO 11357-3 del polvo que se obtiene da los siguientes resultados:
- temperatura de fusión: $T_f = 177,6\text{ °C}$;
 - entalpía de fusión: $\Delta H = 104\text{ J/g}$.

Ejemplo 3 (comparativo)

- 10 Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 2, pero con una velocidad de agitación de 550 vueltas/min durante la inyección de ICS.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 4

- 15 Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 3, pero introduciendo 0,36 g de sílice SIPERNAT® 320 DS en el medio reactivo en lugar de la sílice Aerosil®.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 5

- 20 Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 1, pero introduciendo 0,72 g de sílice SIPERNAT® 320 DS en el medio reactivo en lugar de 0,36 g. Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 1, pero la inyección de ICS tiene lugar durante 160 min con una velocidad de agitación de 450 vueltas/min.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 6

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 5, pero sustituyendo la sílice SIPERNAT® 320 DS por la sílice SIPERNAT® 50 S.

- 25 Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 7 (comparativo)

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 2, pero durante la inyección de ICS la velocidad de agitación es de 400 vueltas/min.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

- 30 **Ejemplo 8**

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 7, pero introduciendo 0,36 g de sílice SIPERNAT® 320 DS en el medio reactivo en lugar de Aerosil® R972.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 9 (comparativo)

- 35 Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 2, pero durante la inyección de ICS la agitación es de 350 vueltas/min.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas. La velocidad de agitación, aunque se reduce con respecto al ejemplo 2, no permite obtener un diámetro medio superior a 60 μm .

Ejemplo 10

- 40 Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 9, pero introduciendo 0,36 g de sílice SIPERNAT® 50 S en el medio reactivo en lugar de Aerosil® R972.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 11

5 En un reactor metálico de 5 litros equipado con un agitador de palas, con una doble envolvente por la cual circula aceite de calentamiento, con un sistema de vaciado por el fondo, con un cámara de introducción de los reactivos y con un dispositivo de destilación azeotrópica en vacío y barrido por una corriente de nitrógeno seco, se introducen sucesivamente 2.800 ml de disolvente White® D25 (fracción de hidrocarburo suministrada por la empresa Districhimie), 899 g de lauril lactama (lactama 12) seca, 7,2 g de N,N'-etilenobistereamida (EBS) y 0,36 g de sílice con un diámetro medio de 5 µm comercializada por la empresa Degussa bajo la denominación SIPERNAT® 320 DS.

10 La mezcla reactiva se agita a una velocidad de 300 vueltas/min y a continuación se calienta de forma progresiva desde la temperatura ambiente hasta los 110 °C en 30 min. Con un vacío de $2,66 \cdot 10^4$ Pa, se destilan 290 ml de disolvente con el fin de arrastrar por azeotropía cualquier traza de agua. El reactor, siempre en agitación, se lleva a la presión atmosférica. Se introducen entonces 1,44 g de hidruro de sodio dispersado en aceite al 60 % en peso y se aumenta la agitación a 400 vueltas/min. Durante 60 min se lleva la temperatura a 100,4 °C y se continúa agitando 30 min a esta temperatura.

15 Se inyectan de manera continua 28,4 g de isocianato de estearilo mezclado con 124 g de disolvente White® D25 durante 1 h con un caudal de 57,4 g/h y durante 132 min con un caudal de 43,2 g/h. A continuación se lleva la mezcla a 120 °C durante 1 h tras el inicio de la inyección del ICS. Al final de la inyección, se mantiene la temperatura durante 2 h a 120 °C.

20 Se enfría a 80 °C la mezcla reactiva que se presenta en forma de una papilla que se extrae por el fondo del reactor y que comprende el disolvente, los reactivos de inicio que no han reaccionado y el polvo de poliamida 12 formado.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas. Un análisis DSC de conformidad con la norma ISO 11357-3 del polvo que se obtiene da los siguientes resultados:

- temperatura de fusión: $T_f = 183,7$ °C;
- 25 • entalpía de fusión: $\Delta H = 105$ J/g.

Ejemplo 12 (comparativo)

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 11, pero sustituyendo la sílice SIPERNAT® 320 DS por la sílice ultrafina (con un diámetro medio de 16 nm) que la empresa Degussa vende bajo la denominación comercial AEROSIL® R 972.

30 Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas. Un análisis DSC de conformidad con la norma ISO 11357-3 del polvo que se obtiene da los siguientes resultados:

- temperatura de fusión: $T_f = 184,0$ °C;
- entalpía de fusión: $\Delta H = 110$ J/g.

Ejemplo 13

35 En un reactor metálico de 5 litros equipado con un agitador de palas, con una doble envolvente por la cual circula aceite de calentamiento, con un sistema de vaciado por el fondo, con un cámara de introducción de los reactivos y con un dispositivo de destilación azeotrópica en vacío y barrido por una corriente de nitrógeno seco, se introducen sucesivamente 2.800 ml de disolvente White® D25 (fracción de hidrocarburo suministrada por la empresa Districhimie), 899 g de lauril lactama (lactama 12) seca, 14,4 g de N,N'-etilenobistereamida (EBS) y 1,44 g de sílice con un diámetro medio de 4,3 µm comercializada por la empresa Grace bajo la denominación SYLOID® ED2.

40 La mezcla reactiva se agita a una velocidad de 500 vueltas/min y a continuación se calienta de forma progresiva desde la temperatura ambiente hasta los 110 °C en 30 min. Con un vacío de $2,66 \cdot 10^4$ Pa, se destilan 290 ml de disolvente con el fin de arrastrar por azeotropía cualquier traza de agua. El reactor, siempre en agitación, se lleva a la presión atmosférica y a temperatura se lleva a los 105 °C. Se introducen entonces 1,8 g de hidruro de sodio dispersado en aceite al 60 % en peso y se reduce la agitación a 500 vueltas/min durante 30 min.

45 Se inyectan de manera continua 27,6 g de isocianato de estearilo durante 3 h y a continuación se lleva la mezcla a 110 °C durante 1 h.

Se enfría a 80 °C la mezcla reactiva que se presenta en forma de una papilla que se extrae por el fondo del reactor y que comprende el disolvente, los reactivos de inicio que no han reaccionado y el polvo de poliamida 12 formado.

50 Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

Ejemplo 14

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 13, pero sustituyendo la sílice SYLOID® ED2 por 0,72 g de la sílice SYLOID® ED5 que vende la empresa Grace.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

5 **Ejemplo 15**

Se retoman las condiciones operativas del ejemplo 13, pero sustituyendo la sílice SYLOID® ED2 por sílice SYLOID® C807 que vende la empresa Grace.

Tras el escurrido y secado, se obtiene un polvo de poliamida 12 constituido por partículas esféricas.

- Granulometría de los polvos que se obtienen

10 El análisis de los polvos que se obtienen en los **ejemplos 1 a 15** se realiza por medio de un granulómetro de marca Coulter LS230. Este permite obtener la distribución granulométrica de los polvos de la que se puede determinar:

- el diámetro medio;
- la anchura de la distribución o la desviación típica de la distribución.

15 La distribución granulométrica de los polvos de acuerdo con la invención se determina de acuerdo con las técnicas habituales por medio de un granulómetro Coulter LS230 de la empresa Beckman-Coulter. A partir de la distribución granulométrica, se puede determinar el diámetro medio en volumen con el modo de cálculo logarítmico de la versión 2.11a. del programa, así como la desviación típica que mide el estrechamiento de la distribución o la anchura de la distribución alrededor del diámetro medio. Una de las ventajas del procedimiento descrito aquí es permitir obtener una distribución estrecha (desviación típica baja) con respecto al diámetro medio. Esta desviación típica que figura en la última columna de la **Tabla I**, se calcula por medio del cálculo estadístico logarítmico, versión 2.11a. del programa. Está comprendida entre 1,1 y 1,3, incluso a menudo inferior a 1,2.

20 Se constata en la **figura 1** que una carga mineral de acuerdo con la invención permite obtener unas partículas de poliamida 12 con un diámetro más elevado y también con una distribución granulométrica más estrecha que una carga mineral finamente dividida. Esto también sería válido para la poliamida 6, 6/12 y para una copoliesteramida.

25

TABLA I

Ejemplo	Carga mineral	Masa de carga mineral introducida [g]	Velocidad de agitación [vueltas/min]	Diámetro medio en volumen de las partículas de polvo que se obtiene [µm]	Desviación típica
1	SIPERNAT® 320 DS	0,36	500	53,6	1,17
2 (comp.)	AEROSIL® R 972	0,36	500	46,4	1,22
3 (comp.)	AEROSIL® R 972	0,36	550	42,2	1,19
4	SIPERNAT® 320 DS	0,36	550	61,3	1,15
5	SIPERNAT® 320 DS	0,72	450	55,8	1,17
6	SIPERNAT® 50 S	0,72	450	69,4	1,18
7 (comp.)	AEROSIL® R 972	0,36	400	56,2	1,18
8	SIPERNAT® 320 DS	0,36	400	62,7	1,17
9 (comp.)	AEROSIL® R 972	0,36	350	56,5	1,23
10	SIPERNAT® 50 S	0,36	350	71,2	1,22
11	SIPERNAT® 320 DS	0,36	400	47,8	1,29
12 (comp.)	AEROSIL® R 972	0,36	400	26,4	1,26
13	Syloid® ED2	1,44	500	65,1	1,18
14	Syloid® ED5	0,72	500	70,6	1,15
15	Syloid® C807	1,44	500	64,3	1,19

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de partículas de polvo de poliamida o de copoliesteramida de forma esférica con un diámetro medio comprendido entre 40 y 150 μm , mediante la polimerización aniónica de al menos un monómero polimerizable que consiste en introducir en el medio reactivo una sílice seleccionada entre las sílices fabricadas de acuerdo con un procedimiento de precipitación y con un diámetro medio comprendido entre 1 y 30 μm .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las partículas de polvo de poliamida o de copoliesteramida tienen un diámetro medio comprendido entre 60 y 100 μm .
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diámetro medio de la sílice está comprendido entre 2 y 20 μm , de preferencia entre 3 a 11 μm .
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diámetro medio de la sílice está comprendido entre 4 a 8 μm .
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación en peso de la sílice con respecto al o a los monómero(s) polimerizable(s) está comprendida entre 10 y 50.000 ppm, de preferencia entre 100 y 20.000 ppm, y de manera ventajosa entre 100 y 15.000 ppm.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el o los monómeros polimerizable(s) se selecciona(n) entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las partículas de poliamida son de poliamida 12, de poliamida 6 o de poliamida 6/12.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se polimeriza una mezcla que comprende en % molar, haciendo un total de 100 %:
- entre un 1 y un 98 % de una lactama seleccionada entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama;
 - entre un 1 y un 98 % de una lactama diferente de la anterior seleccionada entre la lauril lactama, la caprolactama, la enantolactama y la capril lactama;
 - entre un 1 y un 98 % de una lactona seleccionada entre la caprolactona, la valerolactona y la butirolactona.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se añade al medio reactivo al menos una N,N'-alquileo bis amida.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se utiliza como disolvente, una fracción de hidrocarburos parafínicos cuyo intervalo de ebullición está comprendido entre 120 y 170 $^{\circ}\text{C}$, de preferencia entre 140 y 170 $^{\circ}\text{C}$.
- 40 11. Polvo de poliamida que se puede obtener de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
12. Polvo de copoliesteramida que se puede obtener de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 45 13. Uso de un polvo de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 y 12 para fabricar: revestimientos, composiciones de tinta, composiciones de pinturas, composiciones cosméticas, composiciones farmacéuticas, aleaciones con polvos metálicos, aleaciones con polvos de óxidos metálicos o objetos mediante la aglomeración de dicho polvo por la fusión producida con un haz láser (*laser sintering*), una radiación IR o una radiación UV.
- 50 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 para fabricar: un revestimiento de sustrato metálico, como un revestimiento de chapa de acero o de aluminio, o un revestimiento de sustrato plástico.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 13 para fabricar un plasto-imán.

Fig. 1

