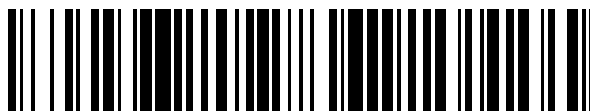


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 668**

51 Int. Cl.:

C08J 3/205	(2006.01) A61Q 1/08	(2006.01)
C08J 3/20	(2006.01) C08J 3/21	(2006.01)
C08J 3/11	(2006.01) C08J 3/12	(2006.01)
C08K 5/00	(2006.01) A61Q 1/10	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01) C08K 5/01	(2006.01)
C08K 5/13	(2006.01)	
B29C 67/00	(2007.01)	
A61K 8/88	(2006.01)	
A61K 9/14	(2006.01)	
A61K 47/34	(2007.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2010** **PCT/FR2010/052203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011** **WO11045550**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2010** **E 10785128 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** **EP 2488572**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polvo reciclable basado en poliamida**

30 Prioridad:

16.10.2009 FR 0957288

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

31.07.2017

73 Titular/es:

ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR

72 Inventor/es:

MATHIEU, CYRILLE;
FILOU, GRÉGOR Y
LEMAITRE, ARNAUD

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 627 668 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 preparación de polvo reciclable basado en poliamida

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polvo basado en poliamida, teniendo dicho polvo propiedades estables, es decir, que no varía en función de la temperatura, y pudiendo ser por tanto reciclado.

- 5 La posibilidad de reciclar el polvo es particularmente investigada para los procedimientos de fabricación de objetos por aglomeración de polvo por fisión o sinterización provocada por una radiación como, por ejemplo, un haz láser (laser sintering), una radiación infrarrojos o una radiación UV o cualquier fuente de radiación electromagnética. Estos procedimientos se describen en los documentos US 6136948 y WO 9606881. Mediante polvo reciclado se entiende un polvo que ya ha sido utilizado al menos una vez en un procedimiento antes de ser reutilizado en este mismo procedimiento. Mediante polvo virgen se entiende un polvo nuevo que no ha intervenido nunca en un procedimiento de fabricación de objetos.

- 10 Mediante polvos basados en poliamida se entienden las composiciones pulverulentas que comprenden más de 50% en peso de poliamida (resumida en lo sucesivo PA). Mediante polvo de poliamida se entienden los que comprenden más de 95% en peso de poliamida. Los polvos de poliamida pueden ser producidos mediante diferentes procedimientos que conducen cada uno a características de polvo diferentes. Se pueden citar los procedimientos de síntesis directos, que conducen, por ejemplo, a polvos de poliamida 12 mediante polimerización lauril-lactama o ácido amino-dodecanoico. En función del tipo de procedimiento, es posible obtener polvos perfectamente esféricos no porosos o bien polvos esféricos porosos. En este último caso, se pueden citar los polvos de PA 12, comercializados por la entidad ARKEMA FRANCE bajo la denominación ORGASOL®. Existen también procedimientos de disolución/precipitación que conducen a polvos de polímero mediante disolución de un polímero en un disolvente, seguido de la reprecipitación en forma de polvo. Según su procedimiento de fabricación, los polvos de poliamida obtenidos son más o menos blancos.

- 15 La falta de estabilidad bajo ciertas condiciones (por ejemplo, de temperatura), de estos polvos de poliamida, particularmente su amarilleo, plantea problemas. El reciclado de estos polvos resulta entonces limitado, incluso imposible. El color de las piezas fabricadas con este polvo no es ya reproducible, ya que el color del polvo utilizado varía en el transcurso del tiempo. Para piezas fabricadas a partir de estos polvos, el mismo problema de inestabilidad (de variación) de color puede aparecer progresivamente a lo largo del tiempo.

Se han propuesto diversos métodos para resolver o al menos ocultar este problema de inestabilidad del color de los polvos de poliamida:

- 20 - la adición de un pigmento blanqueante (TiO_2) a un polvo de poliamida ya sea mediante combinación seguida de trituration en forma de polvo, ya sea mediante trituration antes de la disolución/precipitación o ya sea al comienzo del procedimiento de disolución/precipitación (documento EP1411087);

- 25 - la adición de sales metálicas de ácidos monocarboxílicos, como sales de sodio o calcio de ácidos grasos saturados, en particular de ácido montánico (documento EP 1424354) o la adición de una sal metálica de ácido débil y un derivado de ácido graso, de éster graso o de amina grasa, como el EBS o etilenobisesterilamida (documento EP 1505108). La adición se hace:

- 30 - ya sea mediante mezcla en seco "dry blend" o combinación de la PA fundida antes de la trituration para formar un polvo;
- 35 - ya sea mediante mezcla de sales parcialmente disueltas en un disolvente y mezcladas en una solución de poliamida (disueltas o en suspensión) antes de la reprecipitación de la poliamida (si se disuelve) o extracción del disolvente (si la PA está en suspensión);
- 40 - ya sea mediante mezcla de sales con una solución de poliamida disuelta en etanol antes de la precipitación completa de la PA en forma de polvo;

- 45 - la adición de antioxidante(s) como antioxidantes fenólicos y/o fosfíticos para la combinación o mezcla en seco (dry blend);

- lavado con etanol del polvo, para eliminar los monómeros residuales, oligómeros y otras impurezas;

- la adición de limitadores de cadena, de tipo mono- o diácidos carboxílicos durante la polimerización para obtener PA limitadas estables químicamente durante procedimientos láser de sinterización y de peso molecular estable (documentos WO 05097475, EP 1413594).

- 50 En los documentos anteriormente citados, la disminución del amarilleo solamente es citada en el documento EP 1411087, y no es caracterizada sino únicamente correlacionada a la estabilidad de las mediciones de DSC del polvo o las propiedades mecánicas (por ejemplo, el módulo de elasticidad) de las piezas obtenidas a partir del polvo. Los métodos de estabilización descritos no permiten obtener un polvo de color estable, capaz de resistir varias

variaciones importantes de la temperatura. Resulta que el polvo no puede ser reciclado después de una o varias variaciones de temperatura sin una variación del índice de amarilleo del polvo. Mediante “varias variaciones importantes de la temperatura” se quiere indicar al menos 3 ciclos de calentamiento sucesivos, preferentemente al menos 5 ciclos de calentamiento sucesivos, hasta una temperatura inferior de 2 °C a 30 °C con respecto a la temperatura de fusión del polvo.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo suministrar un procedimiento de fabricación de un polvo de poliamida reciclable. Mediante polvo reciclable en el contexto de la invención se entiende un polvo térmicamente estable, por tanto que no amarillea, es decir, cuyo índice de amarilleo YI no varía en más de 2 unidades según la norma ASTM E 313-05, D1925, después de varios ciclos de calentamiento sucesivos (al menos 3 ciclos) a una temperatura cercana a la temperatura de fusión T_f de dicho polvo, es decir, a una temperatura comprendida en el intervalo de $T_f - 30$ °C a $T_f - 2$ °C.

El solicitante ha demostrado que, de forma sorprendente, la adición bajo ciertas condiciones de un antioxidante a una poliamida en forma pulverulenta, de pH comprendido en el intervalo de 3 a 8 y, preferentemente, de índice de amarilleo inferior a 4, preferentemente inferior a 3, permitió fabricar un polvo reciclable, que conduce a objetos de color idéntico, independientemente del hecho de que el polvo según la invención sea virgen o reciclado.

Por tanto, la presente invención tiene como objetivo un procedimiento de preparación de polvo reciclable basado en poliamida, comprendiendo dicho procedimiento las etapas sucesivas siguientes:

a) una etapa de adición de 0,01 a 5%, preferentemente de 0,01 a 1% en peso de al menos un antioxidante en forma pulverulenta a una mezcla que comprende de 20 a 95% en peso de polvo basado en poliamida y de 5 a 80% en peso de líquido, sobre el peso de dicha mezcla, teniendo dicho polvo de poliamida un pH medido según la norma ISO 787-9: 1981 comprendido en el intervalo de 3 a 8, preferentemente de 4 a 7, teniendo dicho polvo basado en poliamida preferentemente un índice de amarilleo inferior a 4 medido según la norma ASTM E 313-05, D1925, siendo dicho líquido no disolvente de la poliamida a una temperatura comprendida entre 5 °C y la temperatura de ebullición T_{eb} de dicho líquido y comprendiendo una capa de hidrocarburo;

b) una etapa de homogeneización de la mezcla obtenida en la etapa a);

c) una etapa de recuperación de polvo aislado del líquido.

Ventajosamente, el polvo, es decir, tanto el polvo inicial de la mezcla utilizada en el procedimiento de la invención como el polvo reciclable obtenido mediante el procedimiento, tiene un diámetro medio volumétrico comprendido en el intervalo de 5 a 150 μm , preferentemente de 20 a 100 μm .

El polvo utilizado en la mezcla de polvo y de líquido según el procedimiento de la invención tiene un pH comprendido en el intervalo de 3 a 8, preferentemente de 4 a 7. Es fácil para un experto en la técnica adaptar el pH del polvo añadiendo una cantidad adaptada de un sistema tamponante o de una solución acuosa de un ácido, por ejemplo, ácido hipofosforoso, ácido fosfórico, ácido cítrico o sales de estos ácidos. Los modos de adaptación del pH del polvo habitualmente utilizados se describen, por ejemplo, en los documentos EP 1319681, US 6281282 o US 2003114636.

En la presente invención, las mediciones del pH se efectúan según la norma ISO 787-9: 1981. Se utiliza, particularmente en los ejemplos que siguen, un pHmetro Consort 833 y un electrodo de baja conductividad (Sonde Bioblock G90398) para medir el pH del polvo. Se mide de hecho el pH de una solución en agua ultrapura después de la extracción de las sales contenidas en el polvo. Para esto, se mezclan 5 g de polvo con 100 ml de agua ultrapura de pH 7 bajo agitación (durante 30 minutos), seguidamente se mide el pH de la solución.

El polvo utilizado en la mezcla de polvo y de líquido según el procedimiento de la invención tiene un índice de amarilleo inferior a 4, preferentemente inferior a 3. Estos polvos de índice de amarilleo inferior a 3 son comercializados por la entidad Arkema, particular bajo las marcas Orgasol®, Rilsan® y Pebax® y por la entidad Evonik, particular Vestosint®.

Ventajosamente, dicho antioxidante al menos único se escoge entre antioxidantes fenólicos, fosfitos y sus mezclas.

Como ejemplo de antioxidante fenólico se puede citar (4,4'-butilidenobis(2-t-butil-5-metilfenol), comercializado particularmente bajo la denominación Lowinox 44B25 por la entidad Chemtura, tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, comercializado particularmente bajo la denominación Irganox® 1010 por la entidad Ciba, N,N'-hexano-1,6-diilbis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionamida)) comercializado particularmente bajo la denominación Irganox® 1098 por la entidad Ciba, 3,3',3',5,5',5'-hexa-terc-butil-a,a',a'-(mesitileno-2,4,6-triil)tri-p-cresol comercializado particularmente bajo la denominación Irganox® 1330 por la entidad Ciba, etilenobis(oxietileno)bis-(3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato) comercializado particularmente bajo la denominación Irganox® 245 por la entidad Ciba, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazino-2,4,6(1H,3H,5H)-triona comercializada particularmente bajo la denominación Irganox® 3114 por la entidad Ciba, N,N'-(2-étil-2'-étoxifenil)oxanilida comercializada particularmente bajo la denominación Tinuvin® 312 por la entidad Ciba, fenol-4,4',4"-trimetil-1,3,5-benzenotriil)-tris-(metileno)]-tris-2,6-bis(1,1-dimetiletilo) comercializado particularmente bajo la denominación Alvinox® 1330 por la entidad 3V, Hostanox 245 FF, Hostanox 245 Pwd,

comercializados por la entidad Clariant, tetrakis-(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol comercializado particularmente bajo las denominaciones Evernox 10, Evernox 10GF por la entidad Everspring Chemical Company Limited, octadecil-3-(3,5-di-terc-4-hidroxifenil)-propionato comercializado particularmente bajo las denominaciones Evernox 76, Evernox 76GF por la entidad Everspring Chemical Company Limited, tetrakis-[metileno-3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato]-metano comercializado particularmente bajo la denominación BNX® 1010 por la entidad Mayzo, tiodietileno-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] comercializado particularmente bajo la denominación BNX® 1035 por la entidad Mayzo, tetrakis-[metileno-3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]metano, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato comercializado particularmente bajo la denominación BNX® 2086 por la entidad Mayzo, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-1,3,5-triazino-2,4,6(1H,3H,5H)triona comercializada particularmente bajo la denominación BNX® 3114 por la entidad Mayzo.

Como ejemplo de fosfito (antioxidante fosfítico), se puede citar el tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito comercializado particularmente bajo las denominaciones Irgafos® 168 por la entidad Ciba, CSFC 186 por la entidad China Scientific Fine Chemicals, Everfos 168 por la entidad Everspring Chemical Company Limited y Benefos® 1680 por la entidad Mayzo.

Como ejemplo de antioxidante al mismo tiempo fenólico y fosfítico se puede citar la mezcla de tetrakismetileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamato)metano y tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, comercializada particularmente bajo las denominaciones Anox BB 2777, Anox BB 2888, Anox BB 011, Anox BB 021 por la entidad Chemtura (Great Lakes), la mezcla de 20% de 3-(3',5'-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de estearilo y 80% de tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito comercializada particularmente bajo la denominación BNX® 1900 por la entidad Mayzo.

Los antioxidantes preferidos para la presente invención son los antioxidantes fenólicos ya que presentan la ventaja de ser estables, no degradándose bajo una temperatura cercana a la temperatura de fusión de los polvos basados en poliamida. Consecuentemente, no dejan residuos cuando son sometidos a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión de los polvos basados en poliamida, particularmente cuando son utilizados en una máquina de sinterización láser. Por el contrario, en algunos casos los antioxidantes fosfíticos dejan residuos que ensucian la máquina de sinterización en las partes de la máquina que no están en contacto con el polvo, particularmente las partes ópticas de la máquina.

Preferentemente, la etapa a) de adición se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de 15 a 105 °C, preferentemente de 50 a 90 °C.

Preferentemente, la etapa b) de homogeneización comprende las etapas sucesivas siguientes:

b1) una fase de calentamiento de dicha mezcla obtenida en la etapa a) hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 90 °C;

b2) una fase isoterma en caliente bajo agitación, durante la cual la temperatura de la mezcla es mantenida constante, comprendida en el intervalo de temperaturas de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 90 °C durante un periodo de tiempo suficiente para homogeneizar la totalidad de la mezcla.

La etapa c) de recuperación del polvo puede comprender cualquier medio de separación sólido/sólido (separación de polvo/líquido), por ejemplo mediante filtración y/o cualquier medio de secado del polvo, particularmente por evaporación del líquido.

Ventajosamente, la etapa c) de recuperación de polvo comprende las etapas sucesivas siguientes:

c1) una fase de calentamiento de dicha mezcla homogénea obtenida en la etapa b) hasta una temperatura comprendida entre la temperatura de ebullición de dicho líquido y la temperatura de fusión del polvo;

c2) una fase isoterma en caliente durante la cual la temperatura de la mezcla es mantenida constante, comprendida entre la temperatura de ebullición de dicho líquido y la temperatura de fusión del polvo, durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que la totalidad del líquido se evapore y se obtenga un polvo reciclable según la invención.

En la etapa c), de forma alternativa, adicional o simultánea, el polvo se seca bajo vacío de forma que disminuya la temperatura de ebullición del líquido y de forma que la etapa c) se realice a una temperatura más baja, es decir, a una temperatura de aproximadamente 80 a 100 °C, por ejemplo a 90 °C.

Ventajosamente, dicho líquido de la mezcla (a presión atmosférica) tiene una temperatura de ebullición T_{eb} comprendida en el intervalo de 70 °C a 170 °C, preferentemente de 85 °C a 170 °C, preferentemente de 120 °C a 170 °C. Dicho líquido comprende una fracción de hidrocarburo, como isoparafinas, que contiene preferentemente de 6 a 12 átomos de carbono por molécula y con un punto de ebullición de al menos 120 °C. Se pueden citar particularmente las mezclas de isoparafina, N-parafina y cicloparafina, cuyo intervalo de ebullición se sitúa entre 140 y 170 °C.

La presente invención tiene también por objeto un polvo basado en poliamida de temperatura de fusión T_f fabricado según el procedimiento de la invención, teniendo dicho polvo un pH comprendido en el intervalo de 3 a 8,

preferentemente de 4 a 7 y un índice de amarilleo YI estable (medido según la norma ASTM E 313-05, D1925) que no varía en más de 3 unidades, preferentemente no varía en más de 2 unidades después de al menos 3 ciclos de calentamiento, preferentemente después de al menos 5 ciclos de calentamiento sucesivos a una temperatura comprendida en el intervalo que va de Tf-30 °C a Tf-2 °C, comprendiendo dicho polvo de 0,01 a 5%, preferentemente de 0,01 a 1% en peso de al menos un antioxidante. En la presente invención, la temperatura de fusión Tf del polvo corresponde a la temperatura de fusión en un primer calentamiento del polvo, medida según la norma ISO 11357-3 Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) Parte 3. Preferentemente, dicho polvo según la invención tiene un índice de amarilleo inferior a 4, preferentemente inferior a 3.

Ventajosamente, dicho polvo basado en poliamida según la invención comprende al menos una homopoliamida y/o al menos una copoliamida y/o al menos una copoliesteramida y/o al menos un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter (abreviado como PEBA) y/o sus mezclas.

Ventajosamente, dicho polvo basado en poliamida comprende al menos un monómero escogido entre ácidos aminocarboxílicos, preferentemente alfa,omega-aminocarboxílicos, que comprende de 4 a 18 átomos de carbono, comprendiendo los pares de diamina-diácido de 4 a 18 átomos de carbono, lactamas que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono, lactonas que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono y sus mezclas.

Según un modo de realización preferido de la invención, dichas partículas basadas en poliamida comprenden al menos una poliamida y/o al menos una copoliamida y/o al menos una copoliesteramida y/o sus mezclas.

Mediante poliamida (homopoliamida o copoliamida) en el contexto de la invención se entienden los productos de condensación de lactamas, aminoácidos y/o diácidos con diaminas y, como norma general, cualquier polímero formado por restos o monómeros unidos entre ellos por grupos amidos.

Mediante copoliesteramida se entienden los polímeros procedentes de la copolimerización de lactama(s) con una o varias lactona(s) como se describe en la patente EP 1172396.

El término "monómero" en la presente descripción de los polvos basados en poliamidas debe ser considerado en el contexto "unidad repetida". Es particular el caso en que una unidad repetida de la poliamida está constituida por la asociación de un diácido con una diamina. Se considera que es la asociación de una diamina y un diácido, es decir, el par diamina-diácido (en cantidad equimolar) que corresponde al monómero. Esto se explica por el hecho de que individualmente el ácido o diamina solo son una unidad estructural que no es suficiente por sí misma para polimerizarse. En el caso de que las partículas de polvo según la invención comprendan al menos dos monómeros diferentes, denominados "comonómeros", es decir, al menos un monómero y al menos un comonómero (monómero diferente del primer monómero), comprenden un copolímero como una copoliamida abreviada como CoPA o una copoliesteramida abreviada como CoPEA.

Como ejemplo de lactamas se pueden citar las que tienen de 3 a 12 átomos de carbono en el ciclo principal y que pueden estar sustituidas. Se puede citar, por ejemplo, β,β -dimetilpropiolactama, α,α -dimetilpropiolactama, amilolactama, caprolactama, capril-lactama, enantolactama, 2-pirrolidona y lauril-lactama.

Como ejemplo de diácido (o ácido dicarboxílico) se pueden citar los ácidos que tienen entre 4 y 18 átomos de carbono. Se puede citar, por ejemplo, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido isoftálico, ácido butanodioico, ácido 1,4 ciclohexildicarboxílico, ácido tereftálico, sal de sodio o de litio de ácido sulfoisoftálico, ácidos grasos dimerizados (estos ácidos grasos dimerizados tienen un contenido de dímero de al menos 98% y están preferentemente hidrogenados) y ácido dodécánodioico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$.

Como ejemplo de diamina, se pueden citar diaminas alifáticas que tienen de 6 a 12 átomos de carbono, que puede ser arílica y/o cíclica saturada. Como ejemplos se pueden citar hexametilendiamina, piperazina, tetrametilendiamina, octametilendiamina, decametilendiamina, dodecametilendiamina, 1,5-diaminohexano, 2,2,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, polioles-diamina, isoforona-diamina (IPD), metil-pentametilendiamina (MPDM), bis(aminociclohexil)metano (BACM), bis(3-metil-4 aminociclohexil)-metano (BMACM), metaxilenodiamina, bis-p-aminociclohexilmetano y trimetilhexametilendiamina.

Como ejemplo de aminoácido se pueden citar alfa,omega-aminoácidos, como ácidos aminocaproico, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico, n-heptil-11-aminoundecanoico y amino-12-dodecanoico.

Como ejemplo de lactona se puede citar caprolactona, valerolactona y butirolactona.

El o los monómero(s) preferentemente utilizado(s) según la invención se escoge(n) entre lactamas como, por ejemplo, lauril-lactama, caprolactama, enantolactama, capril-lactama o sus mezclas. Preferentemente, se utiliza lauril-lactama sola o mezclada con caprolactama.

La polimerización entre los diferentes monómeros anteriormente citados puede ser de tipo policondensación hidrolítica, polimerización aniónica o incluso polimerización catiónica. La polimerización hidrolítica, sobre todo utilizada para lactamas, es inducida por agua a temperatura elevada. Por ejemplo, la polimerización hidrolítica de las lactamas consiste en abrir la lactama mediante agua y seguidamente calentar bajo presión para polimerizar.

Ocasionalmente, puede ser empleado un catalizador como ácido fosfórico en el procedimiento hidrolítico. La polimerización aniónica se efectúa a temperaturas bastante inferiores a las aplicadas para los mecanismos hidrolíticos o catiónicos. La polimerización aniónica se realiza de forma continua o bien, preferentemente, discontinua en un disolvente. La vía aniónica se refiere más específicamente a moléculas cíclicas, como lactamas y lactonas. Por ejemplo, el mecanismo de polimerización aniónica de las lactamas se desarrolla en tres etapas: una etapa de inicio para formar el anión lactamato, seguido de una reacción de activación que conduce a la acil-lactama, y finalmente la etapa de propagación. El método de polimerización aniónica está basado por tanto de forma esencial en la utilización de un catalizador y un activador en presencia eventualmente de un material de carga mineral u orgánico finamente dividido que tiene una función de germen de cristalización y en presencia de una amida. El procedimiento se describe en las patentes EP 192515 y EP 303530. La polimerización catiónica está catalizada por ácidos en condiciones anhidras. En este caso, los ácidos como ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido bromhídrico son los más reactivos, pero es también posible la utilización de ácidos de Lewis o sales de amonio. Existen esencialmente dos tipos de activación y de crecimiento de la cadena. O bien el monómero activado reacciona con el centro reactivo neutro, o bien el centro reactivo es activado y el monómero neutro.

Preferentemente, los polvos reciclables basados en poliamida de la invención comprenden al menos una poliamida escogida entre poliamidas y copoliamidas que comprenden al menos uno de los monómeros siguientes: 4.6, 4.T, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 6.T, 9, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 11, 12, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T, y sus mezclas; en particular escogidas entre PA 11, PA 12, PA 10.10, PA 6, PA 6/12, PA 11/10.10 y sus mezclas.

Según otro modo de realización ventajosa de la invención, dichas partículas basadas en poliamida comprenden al menos un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter o poliéter-bloque de amida, abreviado como PEBA. Los PEBA que resultan de la policondensación de bloques de poliamida tienen extremos reactivos con bloques de poliéteres con extremos reactivos como, entre otros:

1) bloques de poliamidas con extremos de cadena de diaminas y bloques de polioxialquilenos con extremos de cadenas dicarboxílicas.

2) bloques de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicas y bloques de polioxialquilenos con extremos de cadenas de diaminas, obtenidos mediante cianoetilación e hidrogenación de bloques de polioxialquilenos alfa,omega-dihidroxilados alifáticos denominados ensayo

3) bloques de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicas con polieterdioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, poliéteresteramidas.

Los bloques de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicas proceden, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamidas en presencia de un diácido carboxílico limitador de cadena. Los bloques de poliamidas con extremos de cadenas de diaminas proceden, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamidas en presencia de una diamina limitadora de cadena. El peso molar numérico M_n de los bloques de poliamidas está comprendido en el intervalo de 400 a 20.000 g/mol, preferentemente de 500 a 10.000 g/mol y preferentemente incluso de 600 a 6.000 g/mol.

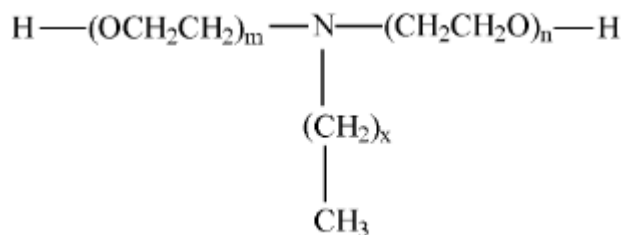
Los polímeros de bloques de poliamidas y de bloques poliéteres pueden comprender también restos repartidos de forma aleatoria.

Los bloques de poliamidas pueden comprender homopoliamidas o copoliamidas, como las anteriormente descritas en la presente descripción.

Mediante bloques de poliéter (denominados en lo sucesivo PE) en el contexto de la invención se entienden polialquilenos-éteres-polioles, particularmente polialquilenos-éter-dioles. Los bloques poliéter (PE) comprenden al menos un polímero escogido entre polietilenglicol (PEG), poli(1,2-propilenglicol) (PPG), poli(1,3-propilenglicol) (PO3G), poli(tetrametilenglicol) (PTMG), polihexametilenglicol, poli(1,3-propilenglicol) (PO3G), poli(3-alquil-tetrahydrofurano) en particular poli(3-metiltetrahydrofurano) poli(3-MeTHF) y sus copolímeros o mezclas. Se puede concebir también un bloque PE de tipo "copoliéter" de bloques o estático que contiene un encadenamiento de al menos dos tipos de PE citados con anterioridad.

Los bloques de poliéter pueden comprender también bloques obtenidos mediante oxietilación de bisfenoles, como, por ejemplo, bisfenol A. Estos últimos productos se describen en la patente EP 613919.

Los bloques de poliéteres pueden comprender también aminas primarias etoxiladas. Se utilizan ventajosamente también estos bloques. Como ejemplo de aminas primarias etoxiladas se pueden citar los productos de fórmula:



en la que m y n están comprendidos entre 1 y 20 y x entre 8 y 18. Estos productos están disponibles en el comercio bajo la marca NORAMOX® de la entidad CECA y bajo la marca GENAMIN® de la entidad CLARIANT.

5 Por tanto, los extremos de las cadenas de los bloques de PE pueden ser diOH, diNH₂, diisocianato o diácido según su procedimiento de síntesis.

Los bloques PE en los extremos de la cadena NH₂ pueden ser obtenidos mediante cianoacetilación de secuencias de polioxiálquileo alfa,omega-dihidroxilados alifáticos denominados polieterdioles como Jeffamines® D300, D400, D2000, ED-600, ED-900, ED2003, Elastamines® RP-409, RP-2009, RT-1000, RE-600, RE-900, RE-2000, HT-1700, HE-180 de la entidad Huntsman. Estos bloques se describen las patentes JP 2004346274, JP 2004352794 y EP 10 1482011. El peso molar Mn de los bloques poliéter está comprendido en el intervalo de 100 a 6.000 g/mol y, preferentemente, de 200 a 3.000 g/mol, incluso más preferentemente de 250 a 2.000 g/mol.

La preparación de los copolímeros de bloque(s) de poliamida y bloque(s) de poliéter según la invención comprende cualquier medio que permita conectar los bloques poliamida (bloque PA) y los bloques poliéter (bloque PE). En la práctica, se utiliza esencialmente dos procedimientos, uno denominado de 2 etapas y otro de una etapa, siendo bien 15 conocidos estos dos procedimientos y estando descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente FR 0856752.

Ventajosamente, los productos basados en poliamida de la invención comprenden al menos un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter escogidos entre: PA12-PEG, PA6-PEG, PA6/12-PEG, PA11-PEG, PA12-PTMG, PA6-PTMG, PA6/12-PTMG, PA10.10-PEG, PA10.10-PTMG, PA11-PTMG, PA12-PEG/PPG, PA6-PEG/PPG, PA6/12-PEG/PPG, PA11-PEG/PPG y sus mezclas.

20 En función del modo de síntesis de los polímeros descritos con anterioridad, se obtiene directamente un polvo o bien gránulos. El polvo es obtenido directamente mediante polimerización aniónica. Para obtener un polvo basado en poliamida en el caso de otros tipos de polimerización se puede citar, por ejemplo, la disolución-precipitación, es decir, solubilización del polímero en pa en un disolvente en caliente seguido en precipitación del polvo mediante enfriamiento lento. Este procedimiento se describe, por ejemplo, en el documento DE 2906647. Se puede citar 25 también la atomización, es decir, la pulverización de una solución del polímero enfriado. Esta técnica se denomina también "nebulización en frío" o "spray cooling". Existe también un procedimiento de extrusión de polímero, seguida de atomización por una boquilla a presión elevada calentada, seguida de enfriamiento del polvo obtenido. Esta técnica se denomina también "nebulización en caliente" o "spray drying". Se puede citar todavía la trituración/tamizado de los granulados de polímero, seguido eventualmente de una subida de la viscosidad. Esta 30 trituración puede ser criogénica. Todas estas técnicas de obtención de polvo son ya bien conocidas por el experto en la técnica.

Ventajosamente, dichas partículas de polvo basado en poliamida de la invención tienen un diámetro medio volumétrico comprendido en el intervalo de 5 a 150 µm, preferentemente de 20 a 100 µm.

35 Ventajosamente, dicho polvo procede al menos parcialmente de materias renovables o de recursos biológicos y, por tanto, contienen ¹⁴C, estando determinado este contenido de biocarbono según la norma ASTM D 6866.

Ventajosamente, el polvo según la invención contiene además al menos un aditivo escogido entre: agentes blanqueadores ópticos, pigmentos, colorantes, anti-UV, materiales ignífugos, estabilizantes, agentes de flujo, materiales de carga orgánicos o minerales, polvo de sílice, aglutinantes de polvo, nanotubos de carbono y sus mezclas.

40 La presente descripción divulga también un procedimiento de fabricación de objetos por aglomeración de polvo basado en poliamida mediante fusión utilizando una radiación electromagnética de polvo basado en poliamida, que ha sido obtenido previamente según el procedimiento definido con anterioridad.

Se deposita una capa fina de polvo de poliamida sobre una placa horizontal mantenida en un recinto calentado a una temperatura situada entre la temperatura de cristalización T_c y la temperatura de fusión T_f del polvo de poliamida. El láser aglomera partículas de polvo en diferentes puntos de la capa de polvo según una geometría correspondiente al objeto, por ejemplo, por medio de un ordenador que tiene en su memoria la forma del objeto y 45 restituyendo este último en forma de láminas. Seguidamente, se disminuye la placa horizontal a un valor correspondiente al grosor de una capa de polvo (por ejemplo, entre 0,05 y 2 mm y, generalmente, de

aproximadamente 0,1 mm) y seguidamente se deposita una nueva capa de polvo y el láser aglomera partículas de polvo según una geometría correspondiente a esta nueva lámina de objeto, y así sucesivamente. El procedimiento se repite hasta que se haya fabricado todo el objeto. Se obtiene en el interior del recinto un objeto rodeado de polvo. Las partes que no han sido aglomeradas permanecen por tanto en estado de polvo. Seguidamente se enfría suavemente el conjunto y el objeto se solidifica después de que la temperatura desciende por debajo de la temperatura de cristalización T_c. Después de completar el enfriamiento, se separa el objeto del polvo que puede ser reutilizado, ventajosamente mezclado con una cantidad adicional de polvo virgen para otra operación. Ventajosamente, el polvo según la invención puede ser reciclado y reutilizado como tal, sin adición de polvo virgen. En el procedimiento de fabricación de objetos mediante aglomeración de polvo por fusión según la invención, la adición de un porcentaje de polvo virgen adicional comprendido en el intervalo de 0 a 30% es ampliamente suficiente para obtener objetos de colores y con propiedades mecánicas estables y reproducibles.

La presente descripción divulga también un artículo fabricado de color estable, siendo obtenido dicho artículo mediante fusión por medio de una radiación electromagnética y un polvo obtenido mediante el procedimiento según la invención.

Si bien según un modo de realización preferida el polvo obtenido mediante el procedimiento según la invención está particularmente bien adaptado para una utilización en procedimientos de fabricación de objetos mediante fusión o sinterización provocada por una radiación electromagnética, la utilización de dicho polvo debe entenderse que puede ser prevista en cualquier otro campo que requiera un polvo que tenga las mismas propiedades ventajosas de estabilidad y color.

La presente descripción divulga también la utilización de polvo como se define con anterioridad, en productos cosméticos, farmacéuticos o de perfumería. La presente descripción divulga particularmente un polvo cosmético como se define anteriormente, caracterizado porque constituye un maquillaje para los pómulos o los párpados.

La presente descripción divulga también la utilización de polvo obtenido mediante el procedimiento según la invención e revestimientos, materiales compuestos, adhesivos estructurales, pinturas, composición anticorrosión, aditivos para papel, tecnologías de aglomeración de polvo mediante fusión o sinterización provocada por una radiación para fabricar objetos, geles de electroforesis, materiales compuestos multicapas, la industria del embalaje, mobiliario, electrodomésticos, textiles, automóvil y/o electrónica.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin limitar su alcance. En los ensayos (Ejemplos y Comparativos siguientes), salvo indicación en contra, todos los porcentajes y partes se expresan en peso.

El polvo utilizado en los ensayos siguientes está basado en poliamida 12 (PA 12) fabricada según el procedimiento descrito en el documento EP 1814931. Su diámetro medio volumétrico es de 45,8 µm.

El antioxidante utilizado en los ejemplos o comparativos es un antioxidante fenólico, Lowinox 44B25 (4,4'-butilidenobis(2-t-butil-5-metilfenol) comercializado por la entidad Chemtura. El antioxidante se abrevia a veces como "AO" en las tablas siguientes.

El líquido utilizado es un disolvente Shellsol D25, también comercializado bajo la denominación Essence 140/165, fracción del petróleo de nafta ligero hidrotratado, con código CAS N° 64742-49-0.

En todos los ensayos siguientes se mide el índice de amarilleo (abreviado YI) según la norma ASTM E 313-05, D1925, utilizando el iluminante de referencia D65. Se utiliza un espectrómetro Konica-Minolta CM-3600d. La incertidumbre sobre esta medición es inferior a 0,4. Esto quiere decir que si la diferencia entre dos valores de YI es superior a 0,4, entonces los dos valores ser

Se mide el índice de amarilleo de polvos que han sido sometidos de 0 a 3 (o hasta 5) ciclos de calentamiento a una temperatura comprendida entre Tf-30 y Tf-2 °C. Estos resultados se recogen en las Tablas 1 y 3.

Se mide el índice de amarilleo de piezas (en este caso tubos de ensayo) fabricados mediante sinterización láser a partir de polvos que ya han sido sometidos de 0 a 3 (o hasta 5) ciclos de calentamiento a una temperatura comprendida entre Tf-30 y Tf-2 °C. Estos resultados se recogen en las Tablas 2 y 4.

En el Ejemplo 1 y los Comparativos 1, 2 y 3 siguientes, se añade la misma cantidad de antioxidante, es decir 0,5% en peso de antioxidante con respecto al polvo seco.

Ejemplo 1

El pH del polvo de PA 12 se ajusta a 7 con ácido de una solución de ácido hipofosforoso. El índice de amarilleo del polvo de PA 12 utilizado es inferior a 4. Se añade el antioxidante a una mezcla que comprende 90% en peso de polvo de PA 12 y 10% en peso de Shellsol D25.

Comparativo 1

El pH del polvo de PA 12 se ajusta a 7 de la misma forma que en el Ejemplo 1, pero el índice de amarilleo del polvo utilizado es superior a 4. Se mezcla 0,5% de antioxidante con este polvo de PA 12 según un procedimiento de combinación en seco clásico.

5 Comparativo 2

El pH del polvo de PA 12 se ajusta a 7 de la misma forma que en el Ejemplo 1. El índice de amarilleo del polvo de PA 12 utilizado es inferior a 4. Se mezcla 0,5% de antioxidante con este polvo de PA 12 según un procedimiento de combinación en seco clásico.

Comparativo 3

- 10 El pH del polvo de PA 12 no se ajusta a 7, siendo superior a 8. El índice de amarilleo del polvo de PA 12 utilizado es inferior a 4. Se añade el antioxidante a una mezcla que comprende 90% en peso de este polvo de PA 12 y 10% en peso de Shellsol D25.

Se mide el índice de amarilleo de estos polvos que han sido sometidos de 0 a 3 ciclos de calentamiento a una temperatura comprendida entre Tf-30 y Tf-2 °C. Estos resultados se recogen en la Tabla 1.

15 Tabla 1

Ensayos	pH del polvo	antioxidante (%) / procedimiento de adición	índice de amarilleo YI (norma E313-05) del polvo:				
			utilizado en el procedimiento de adición de antioxidante	antes de la fase de calentamiento	después de 1 fase de calentamiento	Después de 2 fases de calentamiento	Después de 3 fases de calentamiento
Ej 1	3-8	0,5 / Inv	<4	1,2	2,2	2,8	2,8
Comp 1	3-8	0,5 / DB	>4	4,3	6,8	6,9	7
Comp 2	3-8	0,5 / DB	<4	2,2	3,7	4,2	4,6
Comp 3	>8	0,5 / Inv	<4	3,5	13,1		

El Ejemplo 1 según el procedimiento de la invención permite obtener un polvo reciclable, de bajo índice de amarilleo (inferior a 3) y cuyo índice de amarilleo no aumenta más de 2 unidades, incluso después de varios reciclados, en este caso, al menos 3 ciclos de calentamiento.

- 20 Los Comparativos 1 a 3 que no cumplen todas las condiciones del procedimiento de adición de antioxidantes según la invención, utilizando:

- una poliamida de partida de índice de amarilleo superior a 4 (Comp. 1),

- un procedimiento de mezcla mediante combinación en seco (DB) (Comp 2),

- 25 - un procedimiento de adición del antioxidante según la invención (Inv) excepto por cuanto la poliamida de la mezcla tiene un pH no comprendido en el intervalo 3-8 (Comp 3).

Estos Comparativos 1 a 3 proporcionan un polvo final que no es demasiado amarillo (YI >4) e incluso antes de un primer ciclo de calentamiento (Comp 3), si bien amarillea muy rápidamente después de los primeros ciclos de calentamiento (Comp 1 y 2: variación de YI superior a 2 después de 3 ciclos de calentamiento).

- 30 Se fabrican al mismo tiempo mediante sinterización láser ("laser sintering", a veces abreviado "LS" en las tablas) artículos 3D, en este caso tubos de ensayo con dimensiones según la norma ISO 527 1B, a partir de polvo del Ejemplo 1 que ha sido sometido respectivamente a 1, 2 y 3 fases de calentamiento en una máquina de sinterización láser de marca Formiga P100 EOS, es decir, respectivamente:

- a partir de polvo virgen que no se somete a una fase de calentamiento de temperatura de fusión Tf del polvo en la máquina para fabricar el tubo de ensayo,

- 35 - a partir de polvo reciclado que ya ha sido sometido a 1 fase de calentamiento a una temperatura de Tf-30 °C a Tf-2 °C y que es sometido a una última fase de calentamiento a una temperatura superior a la temperatura de fusión Tf del polvo para fabricar el tubo de ensayo,

- a partir de polvo reciclado que ya ha sido sometido a 2 fases de calentamiento a una temperatura de $T_f - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $T_f - 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que es sometido a una última fase de calentamiento a una temperatura superior a la temperatura de fusión T_f del polvo para fabricar el tubo de ensayo.

- 5 Para realizar estos ensayos, no hay necesidad de añadir polvo virgen al polvo reciclado en la máquina LS después de cada ciclo de sinterización, ya que queda suficiente polvo reciclado para la fabricación de la pieza siguiente (el ciclo de sinterización siguiente). Gracias al polvo reciclable según la invención, es suficiente un porcentaje de polvo virgen adicional comprendido en el intervalo de 0 a 30%. En los ensayos descritos en la presente memoria descriptiva, es de 0%.

Tabla 2

	Índice de amarilleo YI (norma E313-65) de la pieza fabricada a partir del polvo que ha sido sometido a:		
	1 fase de calentamiento polvo virgen	2 fases de calentamiento polvo reciclado	3 fases de calentamiento polvo reciclado
Pieza fabricada a partir de polvo del Ejemplo 1	1,4	2,6	2,9

- 10 Los tubos de ensayo obtenidos con el polvo del Ejemplo 1 tienen un color estable, su índice de amarilleo permanece por debajo de 3 y no varía en más de 2 unidades entre cada tubo de ensayo sucesivamente con el polvo del Ejemplo 1 cada vez más reciclado (hasta 3 fases de calentamiento).

- 15 Se compara seguidamente el índice de amarilleo de polvos del Ejemplo 2 siguiente (según la invención) con polvos de los Comparativos 2 y 4 (Tabla 3); seguidamente el índice de amarilleo de piezas obtenidas a partir de estos polvos (Tabla 4 siguiente).

Ejemplo 2

- 20 El pH del polvo de PA 12 fabricado según el procedimiento descrito en el documento EP 1814931 es ajustado a 7 por medio de una solución de ácido hipofosforoso. El índice de amarilleo del polvo PA 12 es inferior a 4. El polvo de poliamida 12 es introducido en un secador en el que ya ha sido colocado el antioxidante (Lovinox 44B25) según cantidad en peso correspondiente a 0,5% con respecto al polvo seco o 0,4% con respecto a la mezcla de polvo y líquido (Shellsol D25) según el procedimiento de la invención. La carga del secador es de 48 kg de polvo escurrido con un extracto seco residual de 89,5%, lo que corresponde a una mezcla según el procedimiento de la invención (una mezcla que comprende de 20 a 95% en peso de polvo basado en poliamida y de 5 a 80% en peso de líquido).
- 25 El peso de antioxidante Lovinox 44B25 introducido previamente en el secador es de 215 g.

Bajo agitación, la temperatura de la mezcla sube a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y seguidamente se mantiene a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora. Después de esta etapa, sin detener la agitación ni el calentamiento, se procede al secado final:

- la temperatura de la mezcla se eleva a $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ y, al mismo tiempo, el secador se lleva a vacío a 50 mbar.
- seguidamente se seca pesando los recogidos en una bandeja instalada sobre una balanza.
- 30 - se detiene el secado cuando el peso de la bandeja se estabiliza durante 1 h.

El secador se vuelve a llevar a presión atmosférica y a temperatura ambiente y seguidamente se vacía. Se obtiene un polvo de poliamida 12 reciclable, estabilizado según el procedimiento de la invención.

Comparativo 4

- 35 El pH del polvo de PA 12 se ajusta a 7 de la misma forma que en el Ejemplo 2. El índice de amarilleo del polvo de PA 12 utilizado es inferior a 4. Pero este ensayo, no se añade antioxidante.

Comparativo 2

El pH del polvo de PA 12 se ajusta 7 de la misma forma que en el Ejemplo 2. El índice de amarilleo del polvo de PA 12 utilizado es inferior a 4, es de 1,7.

Se añaden 1,5 kg de antioxidante Lovinox 44B25 a 300 kg de este polvo de PA 12 en un contenedor.

- 40 La mezcla obtenida se homogeneiza a temperatura ambiente durante 4 horas mediante rotación del contenedor sobre sí mismo (combinación en seco).

Comentario: la mezcla obtenida en el Comparativo 2 presenta una homogeneización satisfactoria, el producto sometido a una temperatura en horno de 174 °C bajo oxígeno no presenta puntos de oxidación coloreados, contrariamente al polvo no añadido (Comparativo 4).

Tabla 3

ensayo	AO (44B25)		Polvo						
	YI (norma E313-05, D65)								
	%	mo do de adición	polvo virgen antes de utilizar en LS “prueba 0”	después de 1 fase de calentami ento	después de 2 fases de calentami ento	después de 3 fases de calentami ento “prueba 3”	después de 5 fases de calentamie nto	Evolución de YI entre prueba 0 y prueba 3	
Compa- rativo 4	0	-	1,7	3,3	4,7	6,4	-	4,7	sin adición de AO
Compa- rativo 2	0,5	DB	2,2	3,7	4,2	4,6	-	2,4	adición de AO en combinació n en seco
Ejemplo 2	0,5	Inv	1,1	2,2	2,3	2,1	2,4	1	adición de AO según la invencción

5 Como se puede apreciar en la Tabla 3, contrariamente a los Comparativos 2 y 4, el Ejemplo 2 según el procedimiento de la invención permite obtener un polvo reciclable, debajo índice de amarilleo (inferior a 3) y cuyo índice de amarilleo no aumenta en más de 2 unidades, incluso después de varios reciclados, en este caso después de al menos 5 ciclos de calentamiento en la Tabla 3.

10 Tabla 4

ensayo	AO (44B25)		Piezas					
	YI (norma E313-05, D65)							
	%	modo de adición	después de 1 fase de calentamiento	después de 2 fases de calentamiento	después de 3 fases de calentamiento “prueba 3”	después de 5 fases de calentamiento	Evolución de Yi entre prueba 1 y prueba 5	
Comparativo 4	-	-	3,1	2,9	4,7	7,3	4,2	sin adición de AO
Comparativo 2	0,5	DB	3,8	4,6	5,2	6,1	2,3	adición de AO en combinación en seco
Ejemplo 2	0,5	Inv	0,7	0,8	1,1	1,6	0,9	adición de AO según la invención

Como se puede apreciar en la Tabla 4, contrariamente a los tubos de ensayo obtenidos con el polvo de los Comparativos 2 y 4, los tubos de ensayo obtenidos con el polvo del Ejemplo 2 tienen un color estable, su índice de amarilleo permanece en este caso por debajo de 3 y no varía en más de 2 unidades entre cada tubo de ensayo fabricado sucesivamente con el polvo del Ejemplo 2, cada vez más reciclado, en este caso después de al menos 5 ciclos de calentamiento en la Tabla 4.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de polvo reciclable basado en poliamida, comprendiendo dicho procedimiento las etapas sucesivas siguientes:
 - a) una etapa de adición de 0,01 a 5% en peso de al menos un antioxidante en forma pulverulenta a una mezcla que comprende de 20 a 95% en peso de polvo basado en poliamida y de 5 a 80% en peso de líquido sobre el peso de dicha mezcla, teniendo dicho polvo basado en poliamida de la mezcla un pH, medido según la norma ISO 787-9: 1981, comprendido en el intervalo de 3 a 8 y un índice de amarilleo inferior a 4 medido según la norma ASTM E 313-05, D1925, siendo dicho líquido no disolvente de la poliamida a una temperatura comprendida entre 5 °C y la temperatura de ebullición Teb de dicho líquido y comprendiendo una fracción de hidrocarburo;
 - b) una etapa de homogeneización de la mezcla obtenida en la etapa a);
 - c) una etapa de recuperación de polvo aislado del líquido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polvo reciclable tiene un diámetro medio volumétrico comprendido en el intervalo de 5 a 150 µm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa a) de adición se realiza a una temperatura comprendida en el intervalo de 15 a 105 °C, preferentemente de 50 a 90 °C.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho antioxidante al menos único se escoge entre antioxidantes fenólicos, fosfitos y sus mezclas.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) de homogeneización comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - b1) una fase de calentamiento de dicha mezcla obtenida en la etapa a) hasta una temperatura comprendida en el intervalo de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 90 °C;
 - b2) una fase isoterma en caliente bajo agitación, durante la cual la temperatura de la mezcla es mantenida constante, comprendida en el intervalo de temperaturas de 50 a 120 °C, preferentemente de 60 a 90 °C durante un periodo de tiempo suficiente para homogeneizar la totalidad de la mezcla.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) de recuperación de polvo comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - c1) una fase de calentamiento de dicha mezcla homogénea obtenida en la etapa b) hasta una temperatura comprendida entre la temperatura de ebullición de dicho líquido y la temperatura de fusión del polvo;
 - c2) una fase isoterma en caliente durante la cual la temperatura de la mezcla es mantenida constante, comprendida entre la temperatura de ebullición de dicho líquido y la temperatura de fusión del polvo, durante un periodo de tiempo suficiente para permitir que la totalidad del líquido se evapore y se obtenga un polvo.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho polvo basado en poliamida comprende al menos un monómero escogido entre ácidos aminocarboxílicos, preferentemente alfa,omega-aminocarboxílicos, que comprende de 4 a 18 átomos de carbono, comprendiendo los pares de diamina,diácido de 4 a 18 átomos de carbono, comprendiendo las lactamas de 3 a 18 átomos de carbono, comprendiendo las lactonas de 3 a 18 átomos de carbono y sus mezclas.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho líquido tiene una temperatura de ebullición Teb comprendida en el intervalo de 70 a 170 °C.