

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 863**

51 Int. Cl.:

C08G 69/36	(2006.01)
A61K 8/88	(2006.01)
A61Q 19/00	(2006.01)
C08J 3/12	(2006.01)
C08G 69/26	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2013 PCT/FR2013/051624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14006353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2013 E 13744715 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2870192**

54 Título: **Polvo de poliamida hidrodispersible**

30 Prioridad:

06.07.2012 FR 1256546

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

26.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PINEAU, QUENTIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 863 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

Polvo de poliamida hidrodispersible

Campo de la invención

5 La presente invención tiene por objeto un polvo de poliamida hidrodispersible y, en particular, la fabricación de dispersiones acuosas estables de partículas finas de poliamida.

Por "dispersión estable", se entiende en el contexto de la invención una dispersión que no flocula, cuyas partículas de poliamida no se agregan, incluso después de 24 meses a la temperatura de 20 °C. No obstante, las partículas de polvo de la dispersión estable pueden sedimentar, pero pueden redispersarse espontáneamente por simple agitación a temperatura ambiente.

10 Por "hidrodispersible", se entiende un polvo de poliamida que, introducido en agua a 20 °C, a una concentración másica comprendida en el intervalo de 0,5 % a 90 %, permite la obtención de una disolución macroscópicamente homogénea.

Por "partículas finas", se entiende partículas de diámetro promedio en volumen (a continuación, D50) menor o igual que 50 µm.

15 En el contexto de la invención, "D50" corresponde al tamaño medio en volumen, es decir el valor del tamaño de partícula que divide la población de partículas examinadas exactamente en dos. El D50 se mide según la norma ISO 9276 - partes 1 a 6: "Representación de los datos obtenidos por análisis granulométrico".

Técnica anterior

20 Las dispersiones acuosas de poliamida se utilizan extensamente en tintas, películas de revestimiento, tratamiento de tejidos, entretela, tratamiento del papel, pinturas, lubricantes, adhesivos de fusión en caliente (HMA, por sus siglas en inglés). Estas dispersiones acuosas son difíciles de obtener a partir de poliamidas disponibles comercialmente, destinadas a una utilización industrial, que se presentan en general en forma de polvos o gránulos. Los polvos de poliamida existentes no son dispersibles tal cual, directamente, en un medio acuoso y no pueden formar por tanto dispersión acuosa homogénea estable.

25 En efecto, los procedimientos conocidos de fabricación de dispersiones acuosas de poliamida requieren en general numerosas etapas, son técnicamente muy complejos y energéticamente costosos. En estos procedimientos, la poliamida se funde, después se dispersa en un medio acuoso mediante disolvente(s) orgánico(s) y/o dispersante(s) según diferentes métodos, por ejemplo, descritos en los documentos de patente internacional WO9747686 o WO9844062. En particular, las poliamidas de alto peso molecular requieren grandes cantidades de disolvente orgánico y forman disoluciones extremadamente viscosas difíciles de dispersar en medio acuoso.

30 Tampoco es posible preparar una dispersión de poliamina en medio acuoso por un procedimiento directo de polimerización en emulsión debido al procedimiento de fabricación de la poliamida, típicamente por policondensación o por abertura de ciclo. Los procedimientos actuales se basan por tanto en una reprecipitación o en una posemulsificación. La reprecipitación consiste en disolver la poliamida en un disolvente orgánico, reprecipitar la poliamida en forma de partículas, después reemplazar el disolvente orgánico por un medio acuoso. Pero el tamaño de las partículas así obtenidas es demasiado grande (D50 mayor que 50 µm) para proporcionar una dispersión estable lo que es un obstáculo en la utilización de esas dispersiones en tintas y pinturas. En efecto, en estas dispersiones, las partículas tienden agregarse, incluso a flocular, en el medio acuoso de modo que la dispersión acuosa no es estable. Finalmente, el hecho de incluir la etapa complementaria de reemplazo del disolvente orgánico por un medio acuoso complica el procedimiento clásico de reprecipitación para fabricar polvo de poliamida. En la posemulsificación, la poliamida se disuelve primero en un disolvente orgánico para preparar una disolución, después la disolución de poliamida se mezcla con un emulsionante en un medio acuoso y se emulsiona mediante un fuerte cizallamiento para formar una dispersión acuosa de poliamida. Pero la poliamida solo es poco soluble en los disolventes orgánicos de manera que el procedimiento de posemulsificación no es económicamente viable, siendo su productividad demasiado baja. Además, en el procedimiento de posemulsificación se utilizan grandes cantidades de disolventes orgánicos, factores de contaminación ambiental. Finalmente, una dispersión acuosa de poliamida obtenida por posemulsificación contiene inevitablemente restos de disolventes orgánicos y emulsionantes.

40 Las técnicas existentes no permiten tampoco obtener dispersiones acuosas estables con gran concentración de poliamida, especialmente si la concentración de poliamida sobrepasa el 50 % en peso en el medio acuoso.

50 Para poder utilizarse en el campo de las tintas y las pinturas, las partículas de poliamida en la dispersión acuosa deben ser muy finas de D50 menor o igual que 50 µm. Las dispersiones acuosas de poliamidas empleadas corrientemente en tintas, aglomerantes y adhesivos, son aquellas que contienen partículas finas de copoliamidas a base de dímeros de ácidos grasos. Su procedimiento de obtención, descrito especialmente en el documento de patente Henkel (Patente de EE. UU. 5804682), requiere solubilizar la copoliamida (a continuación, COPA) a base de dímero de ácido graso en un alcohol "ligero" (tipo isobutanol) antes de añadir agua, tensioactivo y agentes

55

espesantes para formar una emulsión, después evaporar el alcohol para recuperar una dispersión acuosa de COPA a base de dímero de ácido graso. Estas dispersiones acuosas de COPA a base de dímero de ácido graso deben contener un tensioactivo a base de nonilfenol tóxico y cancerígeno para poder mantenerse estables. Comparativamente con otras copoliamidas, las copoliamidas a base de dímeros de ácidos grasos tienen como particularidad ser bastante menos cristalinas, tener poca resistencia química (frente a disolventes), bajo módulo y son muy adherentes, lo que disminuye la productividad de los procedimientos que utilizan este tipo de dispersiones. Las COPA dímeros de ácidos grasos son solubles en alcoholes ligeros de C1 a C6 con una sola función alcohol y de bajo punto de ebullición (temperatura de ebullición menor que 120 °C). En cambio, las COPA distintas de dímeros de ácidos grasos son insolubles en este tipo de alcoholes ligeros con una sola función alcohol, tales como el isobutanol. Para la gran mayoría de las poliamidas que son más cristalinas que estas COPA dímeros de ácidos grasos, este procedimiento descrito especialmente en la patente de EE. UU. 5804682 no es posible.

Existe pues una necesidad real de proporcionar dispersiones acuosas utilizando todos los tipos de poliamidas, incluido poliamidas distintas de las copoliamidas a base de dímeros de ácidos grasos.

Por ejemplo, ciertas copoliamidas son conocidas como adhesivos del tipo "adhesivos de fusión en caliente" (o HMA), es decir que se depositan en estado fundido sobre superficies que se tienen que pegar, obteniéndose después la adhesión por enfriamiento, por la vuelta al estado sólido de las copoliamidas. El punto de fusión del HMA de COPA está comprendido en general en el intervalo de 80 °C a 190 °C, preferiblemente de 100 °C a 130 °C. La composición en monómeros y la relación en peso entre los monómeros determinan especialmente las propiedades de adherencia sobre diferentes soportes y la resistencia química de estas COPA. Estas propiedades de los HMA de COPA ya han sido explotadas en tejido, en la fabricación de películas, filamentos, velas o rejillas, barnices, pinturas, tintas y revestimiento de materiales, especialmente en forma de polvos finos de COPA. Sin embargo, estos polvos no son hidrodispersibles. Además, resulta muy difícil por molienda atmosférica, o incluso por molienda criogénica a una temperatura menor que la Tg (temperatura de transición vítrea del polímero), en general a -100 °C, obtener polvos de HMA de COPA de D50 menor que 60 µm. En efecto, los procedimientos utilizados son muy costosos y muy poco productivos, conllevan muchas pérdidas, requieren varios reciclajes y pases en la trituradora, consumen mucho tiempo y energía y requieren además seleccionar el polvo por tamizado. Esto va unido al hecho de que los HMA tienen tendencia a volverse elásticos y a calentarse lo que hace su molienda particularmente difícil.

La presente invención tiene por objeto pues proporcionar un procedimiento de fabricación de polvos de PA hidrodispersibles y dispersiones acuosas de poliamida, especialmente de COPA, tales como los HMA de COPA, listas para utilizar, que faciliten su aplicación por los formuladores, siendo utilizables directamente (por simple incorporación) en las formulaciones.

La presente invención tiene especialmente por objeto proporcionar un procedimiento simple (que comprenda las menos etapas posibles) de fabricación de esos polvos de poliamidas listos para utilizar, a partir de una poliamida cualquiera que sea su forma: granulada, polvo, líquido (fundido) o sólido, etcétera.

Sorprendentemente, la solicitante ha demostrado que la adición de un ácido de Brønsted a base de fósforo (a continuación, abreviado "ácido P"), tal como ácido fosfórico, a una mezcla de poliamida y agua, permitía en ciertas condiciones específicas en la invención, preparar dispersiones acuosas de poliamida estables e incluso obtener una morfología atípica de polvo fino de poliamida, teniendo la particularidad de ser hidrodispersible.

Descripción detallada de la invención

En la presente invención, se precisa que cuando se hace referencia a intervalos, las expresiones del tipo "que van de...a..." o "que contiene/que comprende de...a..." incluyen los extremos del intervalo. A la inversa, las expresiones del tipo "comprendido entre.. y..." excluyen los extremos del intervalo.

La presente invención tiene por objeto por tanto un polvo a base de partículas de poliamida en el que:

- dicha poliamida contiene más del 50 % molar de extremos amina sobre el número total de extremos amina y ácidos de la poliamida;
- dichas partículas comprenden en su superficie grupos amino primario neutralizados al menos parcialmente por un ácido de Brønsted a base de fósforo ("ácido P"), preferiblemente ácido fosfórico;
- el D50 de las partículas está incluido en el intervalo de 100 nm a 50 µm, preferiblemente de 100 nm a 20 µm.

Por ácido de Brønsted a base de fósforo, se entiende el ácido que comprende fósforo y es susceptible de ceder un protón, es decir un ion H⁺ en medio acuoso. El ácido de Brønsted a base de fósforo comprende especialmente al menos uno de los ácidos siguientes: ácido hipofosforoso H₃PO₂, ácido fosforoso H₃PO₃, ácido fosfórico H₃PO₄, ácido perfosfórico H₃PO₅ y sus derivados como hipofosfito de sodio NaH₂PO₂, hipofosfito de potasio KH₂PO₂ y sus mezclas. Preferiblemente, el ácido de Brønsted a base de fósforo comprende ácido fosfórico y más preferiblemente está constituido por ácido fosfórico H₃PO₄.

55

Ventajosamente, dicho polvo de poliamida según la invención comprende al menos una homopoliamida y/o al menos una copoliamida (COPA).

5 Ventajosamente, dicho polvo de poliamida comprende al menos un monómero elegido entre ácidos aminocarboxílicos, preferiblemente alfa-, omega-aminocarboxílicos, que comprenden de 4 a 18 átomos de carbono, parejas de diamina-diácido que comprenden de 4 a 36 átomos de carbono, lactamas que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono y sus mezclas.

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

10 Por poliamida (homopoliamida o copoliamida) en el contexto de la invención se entiende los productos de condensación de lactamas, aminoácidos y/o diácidos con diaminas y, como regla general, cualquier polímero formado por unidades o monómeros unidos entre sí por grupos amido.

15 El término "monómero" en la presente descripción de polvos de poliamidas debe ser tomado en el sentido de "unidad repetitiva". El caso donde una unidad repetitiva de la poliamida está constituida por la asociación de un diácido con una diamina es particular. Se considera que es la asociación de una diamina y un diácido, es decir, la pareja de diamina-diácido (en cantidad equimolar), lo que corresponde al monómero. Esto se explica por el hecho de que individualmente, el diácido o la diamina no es más que una unidad estructural, que no basta por sí sola para polimerizar. En el caso en 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 tal como una copoliamida abreviada COPA.

20 Por copoliamida (abreviada COPA), se entiende los productos de polimerización de al menos dos monómeros diferentes elegidos entre:

- monómeros de tipo aminoácidos o ácidos aminocarboxílicos y preferiblemente ácidos alfa-, omega-aminocarboxílicos;

25 - monómeros de tipo lactamas que tengan de 3 a 18 átomos de carbono en el ciclo principal y que puedan ser sustituidos;

- monómeros de tipo "diamina-diácido" obtenidos de la reacción entre una diamina alifática con 4 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono y un ácido dicarboxílico con 4 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono y

30 - sus mezclas, con monómeros con número de carbonos diferente en el caso de mezclas entre un monómero de tipo aminoácido y un monómero de tipo lactama.

Monómeros de tipo aminoácidos

Como ejemplos de alfa-, omega-aminoácidos, se pueden citar los que tienen de 4 a 18 átomos de carbono, tales como ácidos aminocaproico, 7-aminoheptanoico, 11-aminoundecanoico, N-heptil-11-aminoundecanoico y 12-aminododecanoico.

35 Monómeros de tipo lactamas

Como ejemplo de lactamas, se pueden citar las que tienen de 3 a 18 átomos de carbono en el ciclo principal y que pueden ser sustituidos. Se pueden citar por ejemplo β,β -dimetilpropiolactama, α,α -dimetilpropiolactama, amilolactama, caprolactama también denominada lactama 6, caprilactama también denominada lactama 8, oenanolactama y laurilactama también denominada lactama 12.

40 Monómeros de tipo "diamina-diácido"

45 Como ejemplos de ácido dicarboxílico, se pueden citar los ácidos que tengan de 4 a 36 átomos de carbono de carbono. Se pueden 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 del ácido sulfoisoftálico, ácidos grasos dimerizados (estos ácidos grasos dimerizados tienen un contenido en dímero de al menos el 98 % y son preferentemente hidrogenados) y ácido dodecanodioico $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ y ácido tetradecanodioico.

Mas en particular se entiende por dímeros de ácidos grasos o ácidos grasos dimerizados, el producto de la reacción de dimerización de ácidos grasos (que contienen en general 18 átomos de carbono, a menudo una mezcla de ácido oleico y/o linoleico). Se trata preferiblemente de una mezcla que comprende de 0 % a 15 % de monoácidos con C18 de 60 % a 99 % de diácidos con C36 y de 0,2 % a 35 % de triácidos o poliácidos con C54 o más.

50 Como ejemplo de diamina, se pueden citar diaminas alifáticas que tengan de 4 a 36 átomos, preferiblemente de 4 a 18 átomos, que pueden ser arílicas y/o cíclicas saturadas. Como ejemplos se pueden citar hexametildiamina, piperazina (abreviada "Pip"), aminoetilenpiperazina, tetrametildiamina, octametildiamina, decametildiamina,

dodecametilendiamina, 1,5-diaminohexano, 2,2,4-trimetil-1,6-diaminohexano, polioles-diamina, isoforonadiamina (IPD), metilpentametilendiamina (MPMD), bis(aminociclohexil)metano (BACM), bis(3-metil-4 aminociclohexil)metano (BMACM), metaxililendiamina y bis-p-aminociclohexilmetano.

5 Como ejemplos de monómeros de tipo "diamina.diácido", se pueden citar los que resultan de la condensación de hexametilendiamina con un diácido C6 a C36, especialmente los monómeros: 6.6, 6.10, 6.11, 6.12, 6.14, 6.18. Se pueden citar los monómeros que resultan de la condensación de decanodiamina con un diácido C6 a C36, especialmente los monómeros: 10.10, 10.12, 10.14, 10.18.

10 Preferiblemente, los polvos de poliamida de la invención comprenden al menos una poliamida elegida entre las poliamidas y copoliamidas que comprenden al menos uno de los monómeros siguientes: 4.6, 4.T, 5.6, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 6.T, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T y sus mezclas; en particular elegidos entre PA 11, PA 12, PA 10.10, PA 6, PA 6.10, PA 10.12, PA 6.14 y/o PA 6.6/6, PA 6/12, PA 11/10.10 y sus mezclas.

15 Como ejemplos de copoliamidas formadas a partir de diferentes tipos de monómeros descritos anteriormente, se pueden citar copoliamidas que resultan de la condensación de al menos dos ácidos alfa-, omega-aminocarboxílicos o de dos lactamas o de una lactama y un ácido alfa-, omega-aminocarboxílico. Se pueden citar aún copoliamidas que resulten de la condensación de al menos un ácido alfa-, omega-aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico. Aún se pueden citar copoliamidas que resulten de la condensación de una diamina alifática con un diácido carboxílico alifático y al menos otro monómero elegido entre diaminas alifáticas diferentes de la precedente y diácidos alifáticos diferentes del precedente.

20 Como ejemplos de copoliamidas, se pueden citar copolímeros de caprolactama y laurilactamas (PA 6/12), copolímeros de caprolactama, hexametilendiamina y ácido adípico (PA 6/6.6), copolímeros de caprolactama, de laurilactama, hexametilendiamina y ácido adípico (PA 6/12/6.6), copolímeros de caprolactama, hexametilendiamina y ácido azelaico, ácido 11-aminoundecanoico y laurilactama, (PA 6/6.9/11/12), copolímeros de caprolactama, ácido adípico y hexametilendiamina, ácido 11-aminoundecanoico, laurilactama (PA 6/6.6/11/12), copolímeros de hexametilendiamina, ácido azelaico y laurilactama (PA 6.9/12), copolímeros de caprolactama y ácido 11-aminoundecanoico (PA 6/11), copolímeros de laurilactama y caprilactama (PA 12/8), copolímeros de caprilactama y caprolactama (PA 8/6), copolímeros de laurilactama y caprilactama (PA 12/8), copolímeros de laurilactama y ácido 11-aminoundecanoico (PA 12/11).

30 Ventajosamente, la COPA utilizada en la composición según la invención se obtiene al menos parcialmente a partir de materias primas bioenriquecidas. Por materias primas de origen renovable o materias primas bioenriquecidas, se entienden materiales que comprenden carbono bioenriquecido o carbono de origen renovable. En efecto, a diferencia de los materiales obtenidos de materias fósiles, los materiales compuestos de materias primas renovables contienen ^{14}C . El "contenido de carbono de origen renovable" o "contenido de carbono bioenriquecido" se determina aplicando las normas ASTM D 6866 (ASTM D 6866-06) y ASTM D 7026 (ASTM D 7026-04). Como ejemplo, las COPA a base de poliamida 11 provienen al menos en parte de materias primas bioenriquecidas o presentan un contenido en carbono bioenriquecido de al menos 1 %, lo que corresponde a una relación isotópica de $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ de al menos $1,2 \times 10^{-14}$. Preferiblemente, las COPA según la invención comprenden al menos el 50 % en masa de carbono bioenriquecido sobre la masa total de carbono, lo que corresponde a una relación isotópica $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ de al menos $0,6 \cdot 10^{-12}$. Este contenido es ventajosamente más elevado, especialmente hasta el 100 %, que corresponde a una relación isotópica $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ de $1,2 \times 10^{-12}$, en el caso de las COPA obtenidas en la totalidad de materias primas de origen renovable.

45 Como ejemplos de aminoácidos de origen renovable, se pueden citar: ácido 11-aminoundecanoico producto a partir de aceite de ricino, por ejemplo, ácido 12-aminododecanoico productos a partir de aceite de ricino, por ejemplo, ácido 10-aminodecanoico producto a partir de ácido decilénico obtenido por metatesis de ácido oleico, por ejemplo, ácido 9-aminononanoico producto a partir de ácido oleico, por ejemplo.

Como ejemplos de diácidos de origen renovable, se pueden citar, en función del número x de carbonos de la molécula (Cx):

- C4: ácido succínico a partir de glucosa, por ejemplo;
- 50 - C6: ácido adípico a partir de glucosa, por ejemplo;
- C7: ácido heptanodioico a partir de aceite de ricino;
- C9: ácido azelaico a partir de ácido oleico (ozonólisis), por ejemplo;
- C10: ácido sebácico a partir de aceite de ricino, por ejemplo;
- C11: ácido undecanodioico a partir de aceite de ricino;

- C12: ácido dodecanodioico a partir de biofermentación de ácido dodecanoico = ácido láurico (aceite rico: aceite de palmiste y nuez de coco), por ejemplo;
 - C13: ácido brasílico a partir de ácido erúxico (ozonolisis) que se encuentra en la colza, por ejemplo;
 - C14: ácido tetradecanodioico por biofermentación de ácido mirístico (aceite rico: aceite de palmiste y nuez de coco), por ejemplo;
 - C16: ácido hexadecanodioico por biofermentación de ácido palmítico (aceite de palma principalmente) por ejemplo;
 - C18: ácido octadecanodioico obtenido por biofermentación de ácido esteárico (un poco en todos los aceites vegetales pero mayoritario en grasas animales) por ejemplo;
 - C20: ácido eicosanodioico obtenido por biofermentación de ácido araquídico (mayoritario en el aceite de colza) por ejemplo;
 - C22: ácido docosanodioico obtenido por metátesis de ácido undecilénico (aceite de ricino), por ejemplo.
 - C36: dímero de ácido graso obtenido de subproductos de coníferas transformadas por el procedimiento Kraft.
- Como ejemplos de diaminas de origen renovable, se pueden citar, en función del número x de carbonos de la molécula (Cx):
- C4: butanodiamina obtenida por aminación del ácido succínico;
 - C5: pentametilendiamina (a partir de lisina)
- y así sucesivamente para las diaminas obtenidas por aminación de diácidos de origen renovable vistos precedentemente.
- Por copoliámidas de origen totalmente renovable, se entiende copoliámidas que resultan de la polimerización de diversos monómeros (renovables, no renovables o mixtos) tales como los citados anteriormente. Es el caso por ejemplo de la COPA 6.6/10.10 en la que el monómero "6.6" es de origen no renovable mientras que el monómero "10.10" es de origen renovable.
- Por copoliámidas de origen totalmente renovable que se introduce en la composición según la invención, se entienden copoliámidas que resultan de la polimerización de diversos monómeros, tales como los citados anteriormente, como por ejemplo las copoliámidas siguientes: PA 11/10.10, PA 11/10.36, PA 10.10/10.36, copoliámidas 11-aminoundecanoico/N-heptil-11-aminoundecanoico, etc.
- Se utiliza ventajosamente una o varias de las copoliámidas siguientes en la composición o el procedimiento de la presente invención:
- PA 6/6.6/12, cuyas relaciones másicas de monómeros correspondientes pueden ser (en porcentaje): 40/20/40, 35/20/45, 45/35/20, 30/30/40, 22/18/60, 40/25/35;
 - PA 6/6.6/11/12, cuyas relaciones másicas de monómeros correspondientes pueden ser por ejemplo (en porcentaje): 30/15/10/45, 30/20/20/30 o 15/25/25/35;
 - PA 6/12 de relación másica 70/30;
 - PA 6.9/12 de relación másica 30/70;
 - PA Pip. 9/Pip. 12/11 de relación másica 15/70/15;
 - PA 6/IPD.6/12 de relación másica 20/15/65;
 - PA IPD.9/12 de relación másica 20/80;
 - PA6/MPMD. 12/12 de relación másica 27/33/33;
 - PA 6/6.12/12 de relación másica 30/30/40;
 - PA 6/Pip. 12/12 de relación másica 30/20/50;
 - PA 6/6.12/11/PEG.12 de relación másica 25/21/25/30;
 - PA 6.10/11/PEG. 10 de relación másica 14/14/42/30;

- PA 6/6.6/6.10/6.1 de relación másica 40/10/40/10;
 - PA 6.10/Pip. 10/Pip. 12 de relación másica 20/40/40;
 - PA 6/11/12 de relación másica 10/36/54;
 - PA Pip. 12/12 de relación másica 35/65;
- 5
- PA IPD.10/12 de relación másica 80/20;
 - PA Pip. 10/12 de relación másica 72/28;
 - PA 6/11 de relación másica 50/50;
 - PA Pip. 10/11 /Pip. 9 de relación másica 65/30/5;
 - PA 6/6.6/6.10 de relación másica 35/30/35
- 10
- Como ejemplos de copoliámidas, se pueden citar especialmente las comercializadas con el nombre Platamid® y Platamid® Rnew de ARKEMA, Vestamelt® de Evonik y Griltex® de EMS.
- Preferiblemente, la poliamida utilizada en la presente invención comprende al menos una copoliámida elegida entre:
- 15
- PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip. 12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD. 12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/Pip. 12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip. 12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip. 10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10 y en particular aquellas cuyas relaciones másicas se definen más altas y las mezclas de estas copoliámidas.
- Los extremos o finales de cadena de estas poliamidas según la invención son mayoritariamente extremos amina. Es posible adaptar los extremos de las poliamidas por utilización de compuestos polifuncionales y limitadores de cadena, en general compuestos monofuncionales, durante su síntesis.
- 20
- Por compuesto polifuncional, se entiende un compuesto que tiene más de 2 funciones ácido(s) y/o amino(s). Se pueden citar como ejemplos, dietilentiamina (DETA); polietertriamina, tal como Jeffamina T403; bis(hexametileno)triamina; AEDT; ácido melítico.
- Por compuesto limitante de cadena, se entiende un compuesto monofuncional que tiene 1 función reactiva ácida o amino, tal como ácido acético, ácido láurico, ácido esteárico, ácido undecilénico, laurilamina.
- 25
- Se utilizan preferiblemente compuestos monoaminas y/o diaminas, para obtener (co)poliamidas conforme a la invención que poseen extremos de cadena mayoritariamente aminados. En particular, durante la síntesis de estas (co)poliamidas utilizadas en la presente invención, las reacciones de condensación se desarrollan en exceso de funciones amino.
- Ventajosamente, el polvo de poliamida de la invención comprende partículas que son a la vez:
- 30
- de forma esferoidal,
 - cuya superficie o pared de la partícula es perforada o porosa,
 - y preferiblemente huecas, es decir, que el núcleo (o parte central) de las partículas está vacío,
- como las representadas en las fotografías de la figura 1 y la figura 2, observadas al microscopio electrónico de barrido en el aparato MEB Philips XL30FEG.
- 35
- Preferiblemente, el polvo según la invención contiene al menos un 5 %, preferiblemente al menos un 15 %, preferiblemente al menos un 30 %, preferiblemente al menos un 50 %, incluso al menos un 70 % o mejor al menos un 90 % en peso de partículas huecas, sobre el peso total de partículas.
- Ventajosamente, el núcleo de las partículas de la invención contiene al menos un producto cosmético, farmacéutico o de perfumería. Esta morfología hueca particular de los polvos según la invención les permite impregnarse de estos productos no solamente en la superficie sino en profundidad, en el núcleo mismo de la partícula y contener una cantidad más importante de productos que los polvos de la técnica anterior porosos en la superficie únicamente.
- 40
- En la presente descripción, la granulometría de los polvos se mide por difracción láser en el aparato Coulter® LS230, según la norma ISO 9276.
- 45
- Respecto a las características químicas de los polvos, el porcentaje de extremos amina se mide por la dosis potenciométrica (ácido-básico), preferiblemente por ácido perclórico.

5 Se verifica que los grupos amino primarios en la superficie de las partículas de un polvo de poliamida son neutralizados al menos parcialmente, especialmente por un ácido de Brønsted a base de fósforo tal como ácido fosfórico, si el polvo de poliamida se dispersa en agua a temperatura ambiente para formar un líquido lechoso por simple agitación. En el caso contrario, especialmente si el polvo no forma con agua un líquido de aspecto lechoso con agitación y que cae al fondo del recipiente a pesar de la agitación, los grupos amino primarios en la superficie de los polvos no son neutralizados al menos parcialmente.

Las propiedades fisicoquímicas del polvo según la invención hacen que sea dispersible en un medio acuoso de pH neutro o ácido, tal como agua, teniendo dicho medio un pH comprendido en el intervalo de 1 a 7, preferiblemente de 4 a 6,5, para formar una composición homogénea o dispersión estable.

10 Por medio acuoso de pH neutro o ácido, se entiende en el contexto de la invención, cualquier medio líquido que comprende al menos un 50 % de agua, preferiblemente al menos un 70 % de agua, preferiblemente al menos un 80 % de agua, preferiblemente al menos un 90 % de agua, preferiblemente un 100 % de agua y pH comprendido en el intervalo de 1 a 7, preferiblemente de 4 a 6,5. El agua puede ser agua descalcificada, agua desionizada, agua destilada, agua desmineralizada y/o agua esterilizada, según su grado de purificación, agua termal, etc.

15 El medio acuoso puede además comprender alcoholes miscibles con agua, preferiblemente cuyo número de carbonos de la cadena carbonada no excedía de 6, tales como etanol o isopropanol. Las disoluciones alcohólicas obtenidas por simple mezcla de estos alcoholes con agua son igualmente utilizables en el medio acuoso; del mismo modo que los glicoles, como etilenglicol, propilenglicol; polioles, como glicerol o glicerina, sorbitol, jarabe de sorbitol.

20 Los polioxietilenglicoles (PEG) pueden ser utilizados igualmente como disolventes en dicho medio acuoso. Los polímeros carboxivinílicos (carbómeros o Carbopol), polímeros cianoacrílicos; compuestos glucídicos tales como polisacáridos o poliósidos extractos de algas (alginatos, carragenatos), madera (celulosa y sus derivados), savia de los árboles (goma arábiga, goma tragacanto), granos o semillas (pectina, goma guar, de algarrobo, almidón), hojas (gel de aloe); glucoproteínas o proteoglicanos; ésteres y éteres glucídicos pueden entrar igualmente en la composición de medio acuoso, especialmente como agentes espesantes o gelificantes del medio acuoso.

25 Ventajosamente, conservantes, emulsionantes hidrófilos, colorantes, humectantes, gelificantes, activos hidrófilos y cualquier otro agente cosmético hidrófilo, pueden introducirse en la composición de dicho medio acuoso.

La presente invención tiene por objeto especialmente una composición fluida homogénea que comprende:

- de 0,5 % a 90 % en peso de polvo tal como se definió precedentemente,
- de 10 % a 99,5 % en peso de un medio acuoso de pH neutro o ácido.

30 Ventajosamente, la composición comprende:

- de 0,5 % a 60 % en peso de polvo según la invención y
- de 40 % a 99,5 % en peso de un medio acuoso de pH neutro o ácido, preferiblemente de pH comprendido en el intervalo de 1 a 7, preferiblemente de 4 a 6,5. Preferiblemente, el medio acuoso es agua y dicha composición forma una dispersión acuosa estable sin tensioactivo.

35 La dispersión acuosa según la invención tiene la forma de dispersión macroscópicamente homogénea, que tiene un aspecto lechoso más o menos denso en función de la concentración de poliamida en la dispersión, pero siempre de aspecto homogéneo. La expresión "composición fluida homogénea" significa que el polvo y el medio acuoso no pueden distinguirse a simple vista después de agitación. Si la composición es homogénea no puede observarse entonces más que un líquido.

40 Estas propiedades de las dispersiones acuosas de polvo según la invención se verifican, incluso a concentraciones elevadas de poliamida, por ejemplo, del 60 % al 70 % en peso de poliamida sobre el peso total de la dispersión, y esto incluso en ausencia de tensioactivo.

45 Los polvos y las dispersiones acuosas de la presente invención se adaptan en particular para ciertas aplicaciones, especialmente tejidos y materiales compuestos, para los que se prefiere trabajar a pH ácido, lo que garantiza una mejor adherencia de la poliamida sobre el tejido.

Las dispersiones acuosas de la presente invención se adaptan también a la formulación de cosméticos que requieren un pH neutro o ácido, adaptado a la piel, preferiblemente comprendido en el intervalo de pH que va de 5,5 a 6,5.

50 Gracias al polvo de poliamida según la invención, el formulador ya no tiene más necesidad de adaptar de antemano la forma de las poliamidas vendidas en el comercio en forma de polvo o de gránulos para poder incorporarlas en el agua.

Preferiblemente, dicho medio acuoso de pH neutro o ácido comprende agua cuyo 10 % máximo, preferiblemente 5 % máximo, preferiblemente 2 % máximo, preferiblemente 0 %, puede ser reemplazado por agentes espesantes. Es utilizable cualquier tipo de agente espesante utilizado corrientemente por los formuladores. El espesante desacelera el desplazamiento hacia abajo de las partículas de poliamidas dispersadas bajo el efecto de la gravedad. Impide pues la sedimentación de las partículas. Por ejemplo, los espesantes de una fase continua acuosa, especialmente en el campo cosmético, son sustancias de origen lo más frecuentemente vegetal: extractos de algas (alginatos) o granos (galactomanos, pectinas), pero también sintéticos (Carbómero = carbopol).

La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de fabricación de polvo de poliamida según la invención, que comprende las siguientes etapas:

10 A- Agitar una mezcla de poliamida, agua y ácido de Brønsted a base de fósforo (ácido P) que comprende preferiblemente ácido fosfórico (H₃PO₄), para formar una emulsión, en las siguientes condiciones:

- dicha poliamida de partida comprende más del 50 % molar de extremos amina sobre el número total de extremos amina y ácidos de la poliamida;

15 - estando comprendida la relación molar [ácido P]/[extremos amina] en el intervalo de 0,1 a menos de 5, preferiblemente entre 0,25 y 5, preferiblemente comprendida en el intervalo de 0,5 a 3, preferiblemente de 2 a 3,

- la cantidad en peso de poliamida con respecto al peso total de la mezcla representa de 0,5% a 60 %, preferiblemente de 10 % a 50 %, preferiblemente de 20 % a 50 % o mejor de 30 % a 40 %,

- la temperatura de la mezcla es superior a la temperatura de fusión de la poliamida;

20 - la velocidad de agitación y la duración de la agitación son suficientes para formar una mezcla homogénea estable, es decir, una emulsión de gotas de poliamida fundida de D50 comprendido en el intervalo de 100 nm a 50 µm dispersadas en agua, después

B - Enfriar la emulsión obtenida en la etapa A con agitación hasta temperatura ambiente (es decir, pudiendo ser una temperatura comprendida en el intervalo de 5 °C a 50 °C), de manera que se obtiene una dispersión acuosa de partículas de poliamida según la invención.

25 Si se respetan todas las condiciones de la etapa A, la agitación conlleva la emulsión de la poliamida fundida, después una dispersión estable. Si no, independientemente de la agitación, no se obtiene emulsión encontrándose fuera de estas condiciones.

Durante la etapa A, la relación molar [ácido P]/[extremos amina] está comprendida en general en el intervalo de 0,1 a menos de 5. Sin embargo, se señalarán las preferencias a continuación:

30 - la relación molar [ácido P]/[extremos amina] está comprendida preferiblemente entre 0,25 y 5, en particular en el caso en que dicha poliamida contiene menos de 100 µEq/g de extremos amina, como es el caso en los ensayos 2 a 5 del ejemplo 1 de la presente invención y

35 - la relación molar [ácido P]/[extremos amina] es preferiblemente menor que estos valores y puede estar comprendida en el intervalo más grande de 0,1 (inclusive) a menos de 5 (5 excluido), en el caso en que dicha poliamida contiene al menos 100 µEq de extremos amina por gramo de poliamida como es el caso en los ensayos del ejemplo 2 de la presente invención.

40 La forma de la poliamida de partida no tiene ninguna importancia en la etapa A ya que está fundida durante la mezcla. Por consiguiente, es posible cualquier forma para la poliamida de partida. Para disminuir el tiempo de fusión y de mezcla, la poliamida de partida está preferiblemente en forma de material dividido, independientemente de su tamaño, en general comprende entre 60 µm y algunos milímetros, especialmente en forma de gránulo, polvo, fibra u otra.

45 Preferiblemente, la poliamida se incorpora según el procedimiento de la invención, con agitación comprendida en el intervalo de 10,5 rad/s (100 vueltas por minuto) a 523,5 rad/s (5000 vueltas por minuto), preferiblemente de 105 rad/s (1000 vueltas/min) a 209 rad/s (2000 vueltas/min), preferiblemente de 52 rad/s (500 vueltas/min) a 157 rad/s (1500 vueltas/min). Se utiliza por ejemplo un agitador o turbina de palas, hélice o disco, por ejemplo, de marca Rushton® o equivalente. Preferiblemente la velocidad de agitación está comprendida en el intervalo de 10,5 rad/s (100 vueltas/min) a 523,5 rad/s (5000 vueltas/min) y la duración de la agitación comprendida en el intervalo de 5 minutos a 1 hora, preferiblemente en el intervalo de 10 minutos a 30 minutos.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención comprende además una etapa:

50 C - Recuperar las partículas de poliamida, especialmente por separación, filtración y/o secado, evaporación, secado por pulverización, de la dispersión acuosa obtenida en la etapa B.

Ventajosamente, el procedimiento de la invención comprende además una etapa:

D - Redispersar las partículas de PA en un medio acuoso neutro o ácido, de manera que se obtenga una dispersión que comprenda de 0,5 % a 90 %, preferiblemente de 0,5 % a 70 %, en peso de partículas de PA.

5 La presente invención tiene por objeto igualmente la utilización de un polvo o de una composición según la invención en todas las aplicaciones que exijan a la vez propiedades de estrecha distribución granulométrica en el caso de polvos, propiedades de dispersiones finas y homogéneas, propiedades filmógenas, adhesivas, de compatibilidad y afinidad con matrices, en particular matrices polares. Entre las aplicaciones de polvos y dispersiones según la invención, se pueden citar por ejemplo revestimiento de latas, papel de transferencia, encolado, entretela textil, revestimiento de superficie, hilos, fibras, filamentos, bobinas, fabricación de películas, encolado final, tintas y pinturas, ensimaje, tratamiento de tejidos, entretela textil, tratamiento del papel, lubricantes, adhesivos de fusión en caliente (HMA).

La presente invención tiene aún por objeto la utilización de un polvo de poliamida según la invención para la fabricación de un producto cosmético, farmacéutico o de perfumería, incorporándose dicha poliamida directamente en la formulación en la forma de polvo o de una composición conforme a la invención.

15 La presente invención tiene por objeto especialmente una composición según la invención tal como se definió precedentemente, siendo dicha composición un producto coloreado, no coloreado y/o transparente elegido entre los productos siguientes:

- productos de maquillaje para el rostro y el cuerpo humano, tales como base de maquillaje, crema de color, polvo suelto o compacto, sombra de ojos, rímel, delineador, lápiz labial, esmalte de uñas;

20 - productos para el cuidado del rostro y el cuerpo humano, tales como crema, leche, loción, mascarilla, producto de exfoliación, productos limpiadores y/o desmaquillantes, desodorantes, anti-transpirantes, productos para el afeitado, productos para depilación;

- productos capilares, tales como champús, productos para el modelado del cabello, productos para mantener el peinado, productos antipeluculares, productos anticaída, productos contra la sequedad del cabello, tintes capilares, productos de decoloración;

25 - productos de perfumería, tales como perfume, leche, crema, polvo suelto o compacto perfumado.

Ejemplos

Los ejemplos anteriores ilustran la presente invención sin limitar el alcance. A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

COPA utilizadas:

30 COPA1: copoliamida 6/6.6/12, compuesta por caprolactama, hexametildiamina, ácido adípico, laurilactama, dietilentriamina, ácido undecilénico, de $T_f = 125\text{ °C}$, que contiene $25\text{ }\mu\text{eq/g}$ de finales de cadena ácidos, $63\text{ }\mu\text{eq/g}$ de finales de cadena aminados y $120\text{ }\mu\text{eq/g}$ de finales de cadena alquilados.

COPA2: copoliamida 6/6.6/12, compuesta por caprolactama, hexametildiamina, ácido adípico, laurilactama, $T_f = 125\text{ °C}$, que contiene $23\text{ }\mu\text{eq/g}$ de finales de cadena ácidos y $319\text{ }\mu\text{eq/g}$ de finales de cadena aminados.

35 Ejemplo 1

Se realizaron seis ensayos (ensayos 1 a 6) de dispersiones acuosas de COPA1 de relación molar $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{finales de cadena NH}_2 = 0,25 / 0,5 / 1 / 2 / 3$ y 5.

40 Se ponen gránulos de COPA1, agua desionizada (para tener un extracto seco del 30 %) y ácido fosfórico en un autoclave provisto de un recipiente de vidrio de 1 l, equipado con agitador de tipo doble hélice con 6 palas inclinadas. El recipiente tiene un diámetro interno de 100 mm y se calienta por circulación de aceite en una doble envoltura. El agitador tiene un diámetro de 50 mm. El medio es inerte en nitrógeno y se pone a calentar hasta 150 °C material con agitación de 105 rad/s (1000 vueltas por minuto (rpm)). Se mantiene esta temperatura 30 min, después se somete el medio a enfriamiento a 50 °C . Se obtiene así una dispersión acuosa de partículas finas de poliamida en los ensayos 2 a 5 y se mide la distribución de tamaño de las partículas por difracción láser.

45 Resumen de condiciones de operación: Fase de calentamiento a 105 rad/s (1000 vueltas/min), soporte 30 min, 150 °C , 105 rad/s (1000 vueltas/min), después enfriamiento.

Tabla 1

Ensayo número	Relación molar H ₃ PO ₄ /Finales de cadena aminada	D50 (µm)	Comentarios
1 comparativo	0,25		Dispersión no estable/agregación
2 invención	0,5	19,3	Dispersión estable
3 invención	1	1,1	Dispersión estable
4 invención	2	2,1	Dispersión estable
5 invención	3	2,1	Dispersión estable
6 comparativo	5		Formación de espuma/Dispersión no estable

5 La tabla 1 muestra que los ensayos 2 a 5 según la invención permiten obtener una dispersión acuosa estable de poliamida, cuando la proporción de ácido fosfórico es según la invención. En el ensayo 1, el contenido en H₃PO₄ es demasiado escaso para estabilizar las partículas y formar una dispersión, mientras que en el ensayo 6, el contenido es demasiado importante y se observa una formación de espuma considerable, sin posibilidad de obtener partículas ni una dispersión estable.

Las dispersiones obtenidas con un extracto seco del 30 % en los ensayos 2 a 5 pueden filtrarse a continuación y redispersarse después en agua con ayuda de un mezclador. Es posible obtener extractos secos superiores a un 30 % y formular fácilmente utilizando estas dispersiones.

10 Aumento de extracto seco: Ensayo 3.2 según la invención:

En estos ensayos, se aumenta el extracto seco de las dispersiones obtenidas.

15 Para ello, se realiza en un primer momento una filtración en frita n°4 del ensayo 3 (relación molar = 1) para obtener un polvo húmedo. A continuación, este polvo se redispersa en agua con un mezclador, así es posible aumentar el extracto seco y obtener una textura de pasta viscosa homogénea. A continuación, se observa por láser para análisis granulométrico que esta manipulación no influye sobre la granulometría de las partículas.

Conclusión de los ensayos del ejemplo 1:

20 Se prefieren las dispersiones realizadas con relaciones molares 0,5; 1; 2 y 3 puesto que presentan propiedades interesantes, es decir partículas del orden del micrómetro, D50 comprendido en el intervalo de 1 µm a 15 µm. dispersiones de relación molar H₃PO₄/NH₂ = 2 y 3, respectivamente, presentan un estado particularmente homogéneo, estable, y pueden ser fácilmente redispersadas y/o concentradas.

Observaciones en láser para análisis granulométrico: Las disoluciones de relación molar H₃PO₄/NH₂ = 0,5 / 1 / 2 y 3 han sido analizadas con láser para análisis granulométrico. Se analizaron dos muestras para cada relación. Los resultados de la distribución granulométrica obtenidos (en volumen) están en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Ensayo	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5
D50 (µm)	19,370	1,129	2,119	2,126
% inferior	Tamaño µm	Tamaño µm	Tamaño µm	Tamaño µm
10	4,2145	0,278	0,308	1,2965
25	10,92	0,514	1,411	1,668
50	19,370	1,129	2,119	2,126
75	25,700	1,731	3,149	2,865
90	31,295	2,064	4,127	3,763

Ejemplo 2: Ensayos 7 y 8 según la invención

La COPA2 se dispersa según el mismo procedimiento que el del ejemplo 1.

La relación H3PO4/finales de cadena NH2 = 0,1

- 5 Velocidad de agitación: Para el ensayo 7, es de 105 rad/s (1000 vueltas/min). Para el ensayo 8 es de 136 rad/s (1300 vueltas/min).

La dispersión obtenida es blanca y opaca en los 2 ensayos, de pH 6-7.

En el ensayo 7, el extracto seco final es el 31,54 % y D50 = 5,39 µm.

En el ensayo 8, el extracto seco final es el 32,60 % y el D50 = 2,95 µm.

- 10 Estos ensayos del ejemplo 2 ilustran el caso donde la relación H3PO4/extremos amina puede ser menor o igual que 0,25 y encontrarse en el intervalo más grande de 0,1 a 5 cuando dicha poliamida contiene al menos 100 µEq/g de extremos amina.

- 15 Se observa que cuanto mayor es el porcentaje molar de extremos amina sobre el número total de extremos amina y ácidos de la poliamida, menor es la cantidad de ácido fosfórico necesario para neutralizar y dispersar la poliamida. El ácido fosfórico neutraliza al mismo tiempo varios extremos NH2 de diferentes partículas de poliamida. Por efecto estérico, el ácido fosfórico impide que las partículas en extremos NH2 coagulen y se mantengan las partículas dispersadas en agua.

Ejemplo 3: ensayos 9 a 11 comparativos

- 20 Se realizan 3 ensayos según el mismo procedimiento y las mismas condiciones de operación que en el ejemplo 1, salvo que se reemplaza el ácido fosfórico con un "ácido comparativo" diferente de un ácido de Brønsted que contenga fósforo. El ácido comparativo es respectivamente ácido heptanoico en el ensayo 9, ácido metanosulfónico en el ensayo 10 y ácido sulfúrico en el ensayo 11.

En estos ensayos 9 a 11, la relación [ácido comparativo]/[finales de cadena NH2] = 1.

- 25 Como resultado de este procedimiento, se obtiene en cada ensayo 9 a 11, un bloque de poliamida y no una dispersión de partículas finas de poliamida.

Ejemplo 4: Utilización de un polvo de poliamida 10.10 de D50 igual a 20 µm, obtenido según el procedimiento descrito en la patente, para la fabricación de materiales compuestos. Realización de materiales compuestos de resinas a base de resina epoxídica: TGMDA / DDS / DDA: sistemas a alta Tg.

- 30 - Resina epoxídica: TGMDA: N, N, N', N-tetraglicidil-4,4'-diaminodifenilmetano (Araldite MY 720, Huntsman)
 - Agente reticulante: DDS/DDA: 4,4'-diaminodifenilsulfona (HT 976, Huntsman) / diciandiamida
 - Catalizador: 3—3,4-diclorofenil)-1,1-dimetilurea (diuron)

- 35 Composición de las resinas: 1 grupo epoxi para 0,85 hidrógeno de amina de DDS/DDA; Razón DDA/DDS: 0,25; Razón diuron / DDS: 0,01. Se prueban 3 contenidos diferentes de polvo PA10.10 en la resina: 0 pcr, 10 pcr, 20 pcr, significando pcr "parte por cien de resina, en peso". Ciclo de reticulación: 1 h a 110 °C, 1 h a 120 °C, 1 h a 130 °C, 1 h a 140 °C, 1 h a 150 °C, 1 h a 180 °C.

Se mide el factor intensidad de esfuerzo crítico K1C (norma ASTM D5045, en MPa·√m, definido para el material el valor crítico del esfuerzo más allá del cual se produce la ruptura):

Contenido en polvo (pcr)	K1C
0	0,65
10	0,7
20	0,8

La utilización de polvo según la invención mejora y confiere una excelente tenacidad de rotura de la resina epoxídica.

REIVINDICACIONES

- 1- Polvo a base de partículas de poliamida en el que:
- dicha poliamida comprende más del 50 % molar de extremos amina sobre el número total de extremos amina y ácidos de la poliamida;
- 5
- dichas partículas comprenden en su superficie grupos amina primaria neutralizados al menos parcialmente por un ácido de Brønsted a base de fósforo, preferiblemente ácido fosfórico;
 - el D50 de las partículas está incluido en el intervalo de 100 nm a 50 µm, preferiblemente de 100 nm a 20 µm,
 - el D50 que corresponde al tamaño medio en volumen, medido según la norma ISO 9276 - partes 1 a 6.
- 10
- 2- Polvo según la reivindicación 1, en el que la poliamida comprende al menos uno de los siguientes monómeros: 4.6, 4.T, 5.6, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6, 6.6, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 6.T, 9, 10.6, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 11, 12, 12.6, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T y sus mezclas y preferiblemente se elige entre PA 11, PA 12, PA 10.10, PA 6, PA 6.10, PA 6.12, PA 10.12, PA 6.14 y/o PA 6.6/6, PA 11/10.10 y sus mezclas.
- 15
- 3- Polvo según la reivindicación 1 o 2, en el que la poliamida comprende al menos una copoliamida, preferiblemente elegida entre: PA 6/6.6/12, PA 6/6.6/11/12, PA 6/12, PA 6.9/12, PA Pip.9/Pip. 12/11, PA 6/IPD.6/12, PA IPD.9/12, PA6/MPMD. 12/12, PA 6/6.12/12, PA 6/Pip.12/12, PA 6/6.6/6.10/6.I, PA 6.10/Pip.10/Pip.12, PA 6/11/12, PA Pip.12/12, PA IPD.10/12, PA Pip.10/12, PA 6/11, PA Pip.10/11/Pip.9, PA 6/6.6/6.10 y sus mezclas.
- 20
- 4- Polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que contiene partículas en forma esferoidal y superficie porosa, preferiblemente huecas.
- 5- Polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el núcleo de las partículas contiene al menos un producto cosmético, farmacéutico o de perfumería.
- 6- Composición fluida homogénea que comprende:
- de 0,5 % a 90 % en peso de polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- 25
- de 10 % a 99,5 % en peso de un medio acuoso de pH neutro o ácido.
- 7- Composición según la reivindicación 6, caracterizado por que comprende:
- de 0,5 % a 60 % en peso de polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y
 - de 40 % a 99,5 % en peso de un medio acuoso de pH neutro o ácido, preferiblemente de pH comprendido en el intervalo de 1 a 7, preferiblemente de 4 a 6,5, preferiblemente de agua, formando dicha composición una dispersión acuosa estable sin tensioactivo.
- 30
- 8- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en la que dicho medio acuoso de pH neutro o ácido comprende agua de la que un 10 % máximo, preferiblemente 5 % máximo, preferiblemente 2 % máximo, preferiblemente 0 %, puede ser reemplazado por agentes espesantes.
- 35
- 9- Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, siendo dicha composición un producto coloreado, no coloreado y/o transparente elegido entre los siguientes productos:
- productos de maquillaje para el rostro y el cuerpo humano, tales como base de maquillaje, crema de color, polvo suelto o compacto, sombra de ojos, rímel, delineador, lápiz labial, esmalte de uñas;
 - productos para el cuidado del rostro y el cuerpo humano, tales como crema, leche, loción, mascarilla, producto de exfoliación, productos limpiadores y/o desmaquillantes, desodorantes, antitranspirantes, productos para el afeitado, productos para depilación;
 - productos capilares, tales como champús, productos para el modelado del cabello, productos para mantener el peinado, productos antipeluculares, productos anticaída, productos contra la sequedad del cabello, tintes capilares, productos de decoloración;
 - productos de perfumería, tales como perfume, leche, crema, polvo suelto o compacto perfumado.
- 40
- 45
- 10- Procedimiento de fabricación de polvo de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las siguientes etapas:
- A- Agitar una mezcla de poliamida, agua y ácido de Brønsted a base de fósforo (ácido P), que comprende

preferiblemente ácido fosfórico (H₃PO₄), para formar una emulsión, en las siguientes condiciones:

- dicha poliamida de partida comprende más del 50 % molar de extremos amina sobre el número total de extremos amina y ácidos de la poliamida,
- la relación molar [ácido P]/[extremos amina] está comprendida en el intervalo de 0,1 a 5;
- 5 - la cantidad en peso de poliamida con respecto al peso total de la mezcla representa de 0,5 % a 60 %,
 - la temperatura de la mezcla es superior a la temperatura de fusión de la poliamida;
 - la velocidad de agitación y la duración de la agitación son suficientes, preferiblemente la velocidad agitación está comprendida en el intervalo de 10,5 rad/s (100 vueltas/min) a 523 rad/s (5000 vueltas/min) y la duración de la agitación está comprendida en el intervalo de 5 minutos a 1 hora, para formar una mezcla homogénea estable;
- 10

B - Enfriar la emulsión obtenida en la etapa A con agitación, preferiblemente hasta temperatura ambiente, de manera que se obtiene una dispersión acuosa de partículas de poliamida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

15 11- Procedimiento según la reivindicación 10, en el que durante la etapa A:

- la relación molar [ácido P]/[extremos amina] está comprendida entre 0,25 y 5 en el caso en que dicha poliamida contenga menos de 100 µEq/g de extremos amina y
- la relación molar [ácido P]/[extremos amina] está comprendida en el intervalo de 0,1 a menos de 5, en el caso en que dicha poliamida contiene al menos 100 µEq/g de extremos amina.

20 12- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, que comprende además una etapa:

C - Recuperar las partículas de poliamida, especialmente por separación, filtración y/o secado, evaporación, secado por pulverización, de la dispersión acuosa obtenida en la etapa B.

13- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que comprende además una etapa:

25 D - Redispersar las partículas de PA en un medio acuoso neutro o ácido, de manera que se obtiene una dispersión que comprende de 0,5 % a 90 % en peso de partículas de PA.

30 14- Utilización de polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en revestimiento de latas, papel de transferencia, encolado, entretela textil, revestimiento de superficie, hilos, fibras, filamentos, bobinas, fabricación de películas, encolado final, tintas, pinturas, ensimaje, tratamiento de tejidos, tratamiento del papel, lubricantes, adhesivos de fusión en caliente (HMA), materiales compuestos.

15- Utilización de polvo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, para la fabricación de un producto cosmético, farmacéutico o de perfumería.

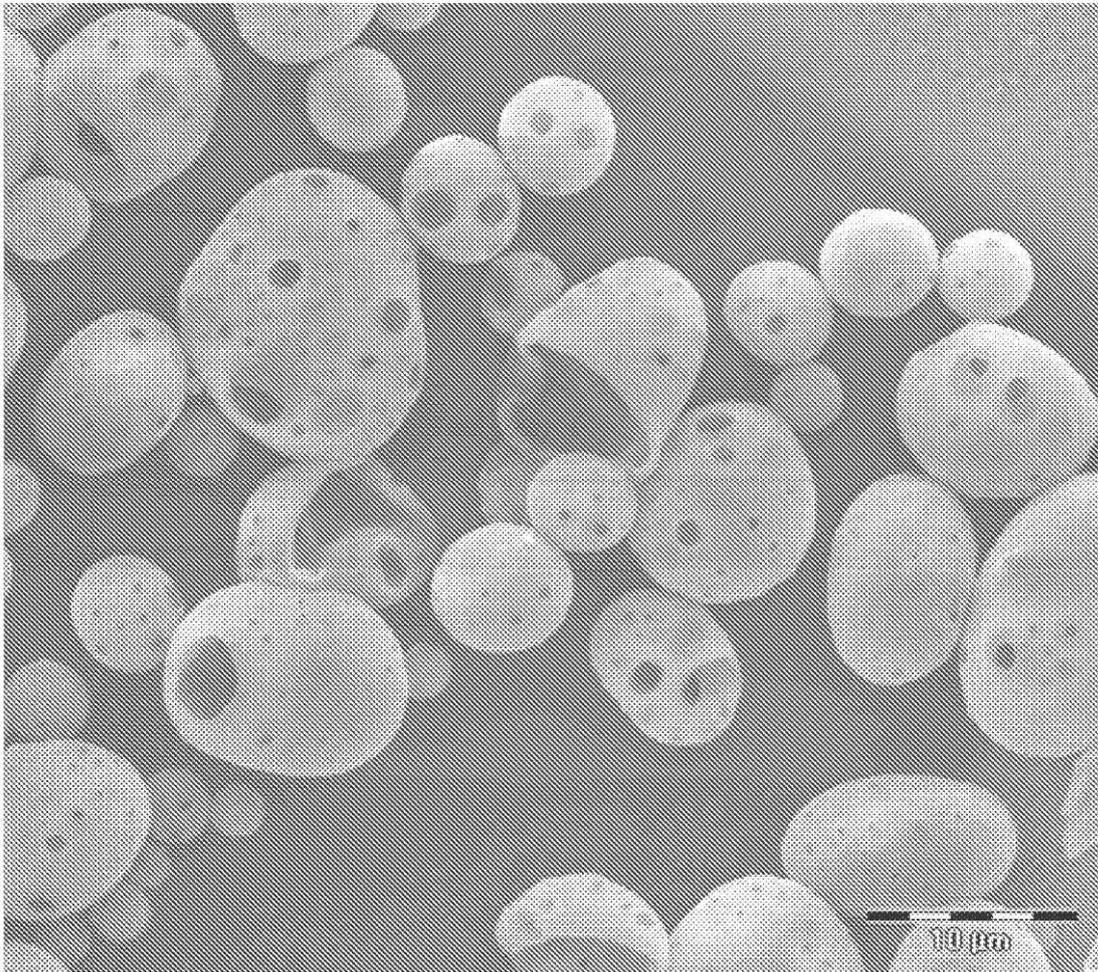


Figura 1

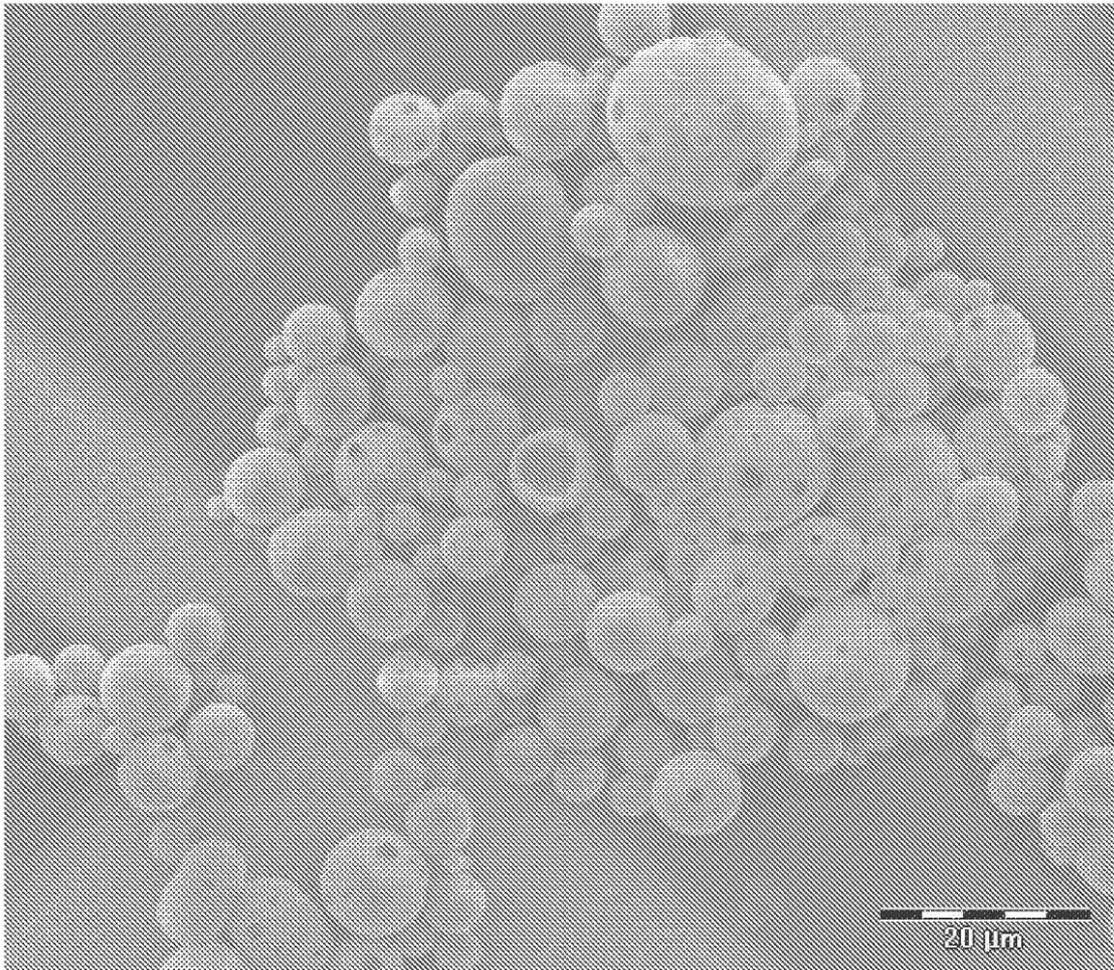


Figura 2