

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 610**

51 Int. Cl.:

C08K 3/013 (2006.01)

C11D 3/37 (2006.01)

C08K 3/30 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C11D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2015 PCT/EP2015/078025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087351**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015 E 15801840 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3227422**

54 Título: **Partículas de poliamida termoplástica**

30 Prioridad:

01.12.2014 EP 14195598

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

11.07.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KNIESEL, SIMON;
KLOKE, PHILIPP;
SCHOEMER, MARTINA;
EHRET, FRANK y
DIETRICH, MATTHIAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 610 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

Partículas de poliamida termoplástica.

La invención se refiere a partículas de poliamida termoplástica, a métodos para producirlas, y a su uso en procedimientos de lavado.

5 El uso de partículas de poliamida en la limpieza de textiles es per se conocido. El documento WO 2012/056252 se refiere a un procedimiento mejorado de lavado y limpieza en el que los textiles se tratan con agua y con partículas de polímero que tienen una forma cilíndrica o esférica y tienen una densidad promedio en el intervalo desde 0.5 a 2.5 g/cm³ y un volumen promedio en el intervalo desde 5 a 275 mm³. El tambor de lavado que usó para el lavado tiene paredes laterales perforadas y se gira a una velocidad tal que resulta en fuerzas g en el intervalo desde 0.05 a 100 g. Las partículas de polímero descritas como apropiadas son partículas espumadas o no espumadas basadas en polialquenos tales como polietileno y polipropileno, poliamidas, poliésteres o poliuretanos. Se indica que son particularmente preferidos el nylon, el tereftalato de polietileno y el tereftalato de polibutileno. Las partículas de poliamida de ejemplo con forma cilíndrica o esférica tienen densidades de 1.10 a 1.16 g/cm³. Las partículas esféricas de nylon-6,6 con densidades en el intervalo desde 1.16 a 1.88 g/cm³ también se describen en la tabla 7, aunque sin indicación de cómo se puede producir la densidad de las partículas. Además, se afirma que tanto la densidad de las partículas como el tamaño de las partículas afectan la recuperación de las partículas después de la operación de lavado.

El documento US2013/276242 describe un método para limpiar un sustrato sucio usando partículas de polímero basadas en partículas de poliamida.

20 Cuando se usan partículas de poliamida en la limpieza de textiles, existe tanto un efecto captador de color como un importante apoyo al efecto de lavado. El objetivo de un procedimiento de lavado y limpieza con partículas de poliamida es reducir los niveles de agua, energía, y detergentes empleados, al mismo tiempo que se logra un efecto de lavado mejorado. Las circunstancias del procedimiento, tal como la eliminación completa y sin complicaciones de las pellas de poliamida, un tiempo de ciclo de lavado comparable, y el precio de la lavadora, deberían ofrecer al usuario final una alternativa atractiva al procedimiento de lavado convencional. El efecto del lavado está influenciado por numerosos factores, tal como la temperatura de operación, la formulación del detergente, el tiempo del ciclo y las características de las partículas.

Para las partículas de polímero conocidas, su eliminación después del final de la operación de lavado es capaz de mejorar aún más. Además, no deben ser abrasivos, para tratar los textiles con suavidad.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar partículas de polímero para uso en el procedimiento de lavado anterior que se pueden retirar fácilmente de la colada y/o el líquido de lavado y que no actúan de forma abrasiva sobre los textiles.

Según un objeto adicional de la presente invención, el efecto de lavado de las partículas de polímero se debe mejorar.

35 Ambos objetos se pueden expresar en forma generalizada como la provisión de partículas de poliamida termoplástica que exhiben propiedades de lavado mejoradas en comparación con la técnica anterior.

40 Los objetos se logran de acuerdo con la invención por medio de partículas de poliamida termoplástica que comprenden al menos una poliamida y al menos una carga inorgánica en partículas que tiene una densidad de al menos 2.5 g/cm³, las partículas de poliamida termoplástica que tienen una densidad de al menos 1.65 g/cm³, preferiblemente al menos 1.9 g/cm³, y con una forma elipsoidal o aproximadamente elipsoidal con un diámetro mayor de 1 a 100 mm, preferiblemente de 2 a 10 mm, más preferiblemente de 3 a 5 mm.

45 Se ha encontrado de acuerdo con la invención que las partículas de poliamida termoplástica tienen una densidad de al menos 1.65 g/cm³, preferiblemente al menos 1.9 g/cm³, y que tienen una forma elipsoidal o aproximadamente elipsoidal con un diámetro mayor de 1 a 100 mm, preferiblemente 2 a 10 mm, más preferiblemente 3 a 8 mm, por ejemplo 3 a 5 mm, se eliminan fácilmente después del final de la operación de lavado y, además, no actúan de forma abrasiva sobre los textiles que se van a lavar, ya que no tienen bordes afilados.

Preferiblemente, la carga inorgánica es una carga en partículas, que tiene un valor de D₅₀ de la distribución del tamaño de partículas de al menos 10 µm. Más preferiblemente, el valor de D₅₀ está en el intervalo de 10 a 25 µm, más preferiblemente de 15 a 25 µm.

50 Adicionalmente, se prefieren las cargas con una distribución de tamaño de partícula bastante amplia, esto es, un rango de al menos 2.5 µm, más preferiblemente al menos 3.5 µm y más preferiblemente al menos 4.0 µm.

El rango de la distribución del tamaño de partículas se basa en el valor de D₁₀, D₅₀ y D₉₀ y describe la amplitud de la distribución del tamaño de partículas.

$$\text{Rango} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

- 5 El método para establecer el D_{50} y el D_{90} , cada uno relacionado con el volumen, es preferiblemente por difracción láser (difracción Fraunhofer). Un método particularmente preferido utiliza un Mastersizer (por ejemplo, un 3000) disponible de Malvern. En el método de medición, la carga inorgánica en partículas se dispersa preferiblemente en un medio líquido (especialmente agua) y el método de dispersión preferido es 30 segundos de ultrasonidos, opcionalmente con pequeñas cantidades de un surfactante o dispersante para ayudar a la dispersión. Un método de medición particularmente apropiado se describe en *Technics - New Materials 21 (2012) 11-20*.
- 10 Se ha encontrado además que las cargas de BaSO_4 , que tienen un valor de D_{50} de la distribución del tamaño de las partículas de al menos $10 \mu\text{m}$, preferiblemente en el intervalo de 10 a $25 \mu\text{m}$, más preferiblemente de 15 a $25 \mu\text{m}$, y preferiblemente una distribución del tamaño de las partículas de BaSO_4 con un ancho de pico de la mitad mayor que $25 \mu\text{m}$, más preferiblemente mayor que $45 \mu\text{m}$ y más preferiblemente mayor que $70 \mu\text{m}$ conduce a partículas de poliamida termoplástica cargadas, que tienen una forma elíptica regular, especialmente a altos niveles de carga de la carga y pueden ser fácilmente producido por procedimientos de extrusión.
- 15 De este modo la invención además se refiere a partículas de poliamida termoplástica que comprenden al menos una poliamida y al menos una carga inorgánica, que es una carga de BaSO_4 en partículas, que tiene un valor de D_{50} de la distribución del tamaño de partículas de al menos $10 \mu\text{m}$ y/o valor de D_{90} de al menos $15 \mu\text{m}$, preferiblemente al menos $40 \mu\text{m}$. Preferiblemente, el valor de D_{50} está en el intervalo de 10 a $25 \mu\text{m}$, más preferiblemente de 15 a $25 \mu\text{m}$.
- 20 El valor de D_{90} es preferiblemente al menos $15 \mu\text{m}$, más preferiblemente al menos 40 , y preferiblemente en el intervalo de 40 a $120 \mu\text{m}$.
- El objetivo también se logra mediante un método de producción de tales partículas de poliamida termoplástica extruyendo los ingredientes y posteriormente dando forma, siendo la forma preferiblemente una peletización, más particularmente una peletización bajo el agua.
- 25 El objetivo también se logra mediante el uso de las partículas de poliamida termoplástica anteriores en procedimientos de lavado, preferiblemente en las que los textiles sucios se limpian agitando los textiles en presencia de una composición limpiadora que comprende las partículas de poliamida y un medio líquido.
- 30 Sin querer limitarse por ninguna teoría particular, se cree que la limpieza de partículas con una densidad más alta se separa mejor del sustrato limpiado al final del procedimiento de limpieza y que el uso de una carga densa logra esto de manera muy efectiva mientras se permite el uso de termoplásticos de nylon de baja densidad que ofrecen excelentes características de limpieza y reciclabilidad. Además, el uso de partículas de carga inorgánica que tienen un tamaño D_{50} de al menos 10 micras y de un tamaño D_{90} de al menos 15 micras permite que se incorporen mayores proporciones de carga inorgánica en la resina termoplástica sin afectar la reología de fusión de partículas y la morfología final. adversamente, resulta difícil o poco práctico encontrar métodos apropiados para preparar las partículas de limpieza, especialmente en las formas más deseadas, tales como elipsoides y esferas, y en los
- 35 tamaños más pequeños, tal como desde 1 a 10 mm de longitud.
- La palabra textil, como se usa en este documento, significa preferiblemente un material tejido que comprende fibras, por lo general fibras que se retuercen en un hilo.
- El sustrato puede estar en forma de, por ejemplo, toallas, ropa, sábanas, calzado o bolsas. Ejemplos de ropa apropiada incluyen camisas, pantalones, faldas, abrigos, calcetines, jumpers y similares.
- 40 El textil puede estar hecho de fibras de cualquier material apropiado; preferiblemente el textil es o comprende una o más fibras hechas de lana, celulosa, seda, nylon, poliéster o acrílico.
- El sustrato está preferiblemente sucio. Los ejemplos de contaminantes del suelo incluyen: fluidos corporales y productos corporales (por ejemplo, sangre, sudor, mugre, sebo), hierba, alimentos (por ejemplo, huevo, chocolate, curry, vino, harina, tomate), bebidas (especialmente jugos de frutas, café y té), barro, tinta (por ejemplo, de plumas y puntas de fieltro), cosméticos (maquillaje) y aceites (por ejemplo, aceite de motor).
- 45 Las partículas de poliamida termoplástica de la invención tienen una forma elipsoidal o aproximadamente elipsoidal con un diámetro mayor preferiblemente de 2 a 10 mm, más preferiblemente de 3 a 8 mm.
- Se entiende que un elipsoide de acuerdo con la invención es un análogo tridimensional de una elipse, que en el espacio tridimensional se puede explicar como una imagen estirada o comprimida (afín) de una superficie esférica (esfera). Con el uso de coordenadas cartesianas y la orientación de los ejes de coordenadas x , y y z de acuerdo con los ejes de simetría del elipsoide, su ecuación puede ser $(x^2/a^2) + (y^2/b^2) + (z^2/c^2) - 1 = 0$, con los números reales
- 50

ES 2 719 610 T3

positivos a, b, y c correspondientes a las longitudes de los semiejes. Para diferentes longitudes de los semiejes hay cuatro casos distintos entre los que se puede hacer una diferenciación:

$a > b > c$ conduce a un elipsoide triaxial.

$a = b > c$ conduce a un elipsoide aplanado.

5 $a = b < c$ conduce a un elipsoide extendido o estirado.

$a = b = c$ conduce a una forma esférica.

Si dos de los semiejes tienen la misma longitud, el elipsoide correspondiente abarcado por estos dos semiejes tiene una sección transversal circular.

10 Los elipsoides de la invención se distinguen por la ausencia de bordes afilados; en cambio, el elipsoide se redondea en todos los lados.

15 En el elipsoide de la invención, las longitudes de los semiejes a, b y c se pueden seleccionar libremente y, por lo tanto, pueden representar elipsoides verdaderos o de otra manera formas esféricas. Los semiejes a, b y c de diferentes longitudes pueden dar como resultado diámetros diferentes. De acuerdo con la invención, las partículas de poliamida elipsoidales o termoplásticas tienen un diámetro mayor de 3 a 8 mm, preferiblemente de 4 a 7 mm. El diámetro más grande en este documento es por lo general el doble del semieje más largo del elipsoide. Por lo tanto, el diámetro mayor se refiere a un eje imaginario a través del punto central del elipsoide, teniendo dicho eje la mayor longitud.

20 Una forma aproximadamente elipsoidal de acuerdo con la invención es una forma que se desvía de la forma de un elipsoide ideal como resultado, por ejemplo, de protuberancias y muescas en la superficie del elipsoide. Las protrusiones e intrusiones correspondientes del elipsoide, y también las curvaturas del elipsoide, conducen a diámetros alterados del elipsoide en estos puntos. De acuerdo con la invención, una forma aproximadamente elipsoidal se caracteriza por el diámetro del elipsoide en cualquier posición arbitrariamente seleccionada de la desviación del elipsoide en no más del 20%, preferiblemente no más del 10%, más particularmente no más del 5% del diámetro correspondiente de un elipsoide ideal.

25 En el curso de la producción de las partículas de poliamida termoplástica, particularmente en la etapa de peletización, con frecuencia hay ciertas dispersiones en las longitudes de los semiejes de los elipsoides resultantes. Los elipsoides muy sustancialmente idénticos se obtienen por lo general mediante métodos de conformación en los que la poliamida termoplástica se moldea por compresión, se moldea por inyección o se funde en una forma.

30 En el curso de la conformación preferida por la invención mediante la extrusión de los ingredientes y la conformación posterior mediante la peletización, preferiblemente peletización bajo el agua, existe una cierta dispersión de las formas elipsoides y desviaciones de la forma ideal.

Los elipsoides particularmente preferidos son aquellos que se desvían de una forma esférica.

35 Las partículas tienen preferiblemente una proporción de aspecto, en orden de preferencia creciente, de menos de 1.5, 1.4, 1.3, 1.28, 1.25, 1.22, 1.20, 1.17, 1.15 y 1.12. Por supuesto, la proporción de aspecto más baja posible es 1.0. Estas proporciones corresponden a una forma que es más suave y elipsoide/esférica y que se separa mejor al final del ciclo de lavado. La proporción de aspecto se calcula midiendo las dimensiones lineales más grandes y más pequeñas para cada partícula. A partir de esto, se puede calcular una proporción de aspecto para cada partícula y luego se puede tomar el número promedio de muchas partículas. El método preferido para medir la dimensión lineal más grande y más pequeña de la partícula es mediante el uso de un calibrador vernier.

40 Preferiblemente, el tamaño promedio en número o la proporción de aspecto de las partículas de limpieza son el resultado de mediciones de al menos 10, más preferiblemente de al menos 20 y más preferiblemente de al menos 30 partículas de limpieza.

La proporción de aspecto para partículas de la invención es más preferiblemente inferior a 1.2.

45 La forma (aproximadamente) elipsoidal y la proporción de aspecto se pueden determinar visual o preferiblemente mediante un método de formación de imágenes óptico/digital en el que por ejemplo, se analizan una o más imágenes digitales de las partículas o sus sombras, por ejemplo, automáticamente o por computadora. Por ejemplo, se puede emplear un camsizer (Tecnología Retsch) que emplea dos cámaras CCD y luz estroboscópica para un análisis dinámico de imágenes de las sombras que las partículas proyectan en una pantalla.

50 Las partículas de poliamida termoplástica de la invención comprenden al menos una poliamida. Esta poliamida se puede seleccionar arbitrariamente.

Se entiende que las poliamidas son homopolímeros o copolímeros de poliamidas sintéticas de cadena larga, que como constituyente esencial tienen grupos amida repetidamente en la cadena polimérica principal. Ejemplos de tales

poliamidas son nylon-6 (policaprolactama), nylon-6,6 (polihexametilenadipamida), nylon-4,6 (politetrametilenadipamida), nylon-5,10 (polipentametilenadipamida), nylon-6,10 (polihexametilensebacamida), nylon-7 (polienantolactama), nylon-11 (poliundecanolactama) y nylon-12 (polidodecanolactama). Estas poliamidas llevan el nombre genérico de nylon.

5 Las poliamidas se pueden producir en principio por dos métodos.

En la polimerización a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas, como en la polimerización a partir de aminoácidos, los grupos terminales amino y carboxilo de los monómeros de partida o los oligómeros de partida reaccionan entre sí para formar un grupo amida y agua. El agua se puede eliminar posteriormente de la composición polimérica. En el caso de la polimerización a partir de carboxamidas, los grupos terminales amino y amida de los monómeros de partida u oligómeros de partida reaccionan entre sí para formar un grupo amida y amoníaco. El amoníaco se puede eliminar posteriormente de la composición polimérica.

10 Los ejemplos de monómeros de partida apropiados u oligómeros de partida para la producción de poliamidas son los siguientes:

Los ejemplos de monómeros de partida apropiados u oligómeros de partida para la producción de poliamidas son los siguientes:

15 (1) C₂ a C₂₀, preferiblemente aminoácidos de C₃ a C₁₈, tales como ácido 6-aminocaproico, ácido 11-aminoundecanoico, y también los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,

(2) amidas de aminoácidos de C₂ a C₂₀, tales como 6-aminocaproamida, 11-aminoundecanamida, y los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,

(3) productos de reacción de

20 (3a) alquilendiaminas de C₂ a C₂₀, preferiblemente de C₂ a C₁₂, tales como tetrametilendiamina o preferiblemente hexametilendiamina, con

(3b) un ácido dicarboxílico alifático de C₂ a C₂₀, preferiblemente de C₂ a C₁₄, tal como ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico o ácido adípico,

y también los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,

(4) productos de reacción de (3a), con

25 (4b) un ácido dicarboxílico aromático de C₈ a C₂₀, preferiblemente de C₈ a C₁₂ o derivados de los mismos, como por ejemplo cloruros, tal como el ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, preferiblemente ácido isoftálico o ácido tereftálico, y también los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros, o hexámeros de los mismos,

(5) productos de reacción de (3a), con

30 (5b) un ácido dicarboxílico arilalifático de C₉ a C₂₀, preferiblemente de C₉ a C₁₈ o derivados del mismo, como por ejemplo cloruros, tales como ácido o-, m, o p-fenilendiacético, y también los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros, o hexámeros de los mismos,

(6) productos de reacción de

(6a) diaminas aromáticas de C₆ a C₂₀, preferiblemente de C₆ a C₁₀, tal como m- o p-fenilendiamina, con (3b) y también los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de las mismos,

35 (7) productos de reacción de

(7a) diaminas arilalifáticas de C₇ a C₂₀, preferiblemente de C₈ a C₁₈, tal como m- o p-xililendiamina, con (3b) y también los dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros o hexámeros de los mismos,

(8) monómeros u oligómeros de una lactama de C₂ a C₂₀, preferiblemente arilalifática de C₂ a C₁₈ o preferiblemente alifática, tal como enantolactama, undecanolactama, dodecanolactama o caprolactama,

40 y también homopolímeros, copolímeros o mezclas de tales monómeros de partida u oligómeros de partida.

Se da preferencia en este documento a aquellos monómeros de partida u oligómeros de partida que en la polimerización conducen a las poliamidas nylon-6, nylon-6,6, nylon-4,6, nylon-5,10, nylon-6,10, nylon-7, nylon-11, nylon-12, más particularmente para nylon-6 y nylon-6,6.

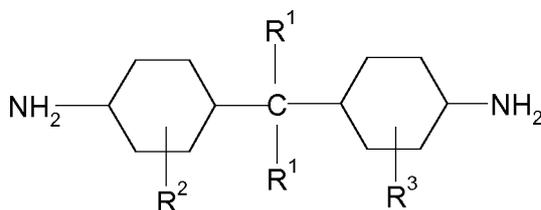
45 Además, también se pueden mencionar las poliamidas que se pueden obtener, por ejemplo, mediante la condensación de 1,4-diaminobutano con ácido adípico a temperatura elevada (nylon-4,6). Los procedimientos de producción de poliamidas con esta estructura se describen en los documentos EP-A 38 094, EP-A 38 582 y EP-A 39 524, por ejemplo.

La preparación de las poliamidas es convencional o puede tener lugar de acuerdo con procedimientos que son conocidos per se. De este modo, la polimerización o policondensación de los monómeros de partida se puede realizar en las condiciones habituales del procedimiento, y la reacción puede tener lugar de forma continua o discontinua.

- 5 También es posible el uso de poliamidas que se han preparado por policondensación de dos o más de los monómeros mencionados anteriormente o sus componentes, siendo ejemplos los copolímeros de ácido adípico, ácido isoftálico o ácido tereftálico y hexametildiamina, o copolímeros de caprolactama, ácido tereftálico, y hexametildiamina. Las copoliamidas parcialmente aromáticas de este tipo contienen del 40 al 90% en peso de unidades derivadas del ácido tereftálico y la hexametildiamina. Una pequeña fracción del ácido tereftálico, preferiblemente no más del 10% en peso del total de los ácidos dicarboxílicos aromáticos empleados, se puede reemplazar por ácido isoftálico o por otros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente aquellos en los que los grupos carboxilo están en posición para.

Una poliamida parcialmente aromática es el nylon-9T, que se deriva de la nonanodiamina y el ácido tereftálico.

Como monómeros también es posible contemplar diaminas cíclicas tales como las de la fórmula general



- 15 en la cual

R¹ es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₄,

R² es un grupo alquilo C₁-C₄ o hidrógeno, y

R³ es un grupo alquilo C₁-C₄ o hidrógeno.

- 20 Las diaminas particularmente preferidas son bis(4-aminociclohexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclohexil) metano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, o 2,2-bis(4-amino-3-metilciclohexil)propano. Además, tales diaminas incluyen 1,3- o 1,4-ciclohexanodiamina o isoforonodiamina. Además de las unidades derivadas del ácido tereftálico y la hexametildiamina, las copoliamidas parcialmente aromáticas incluyen unidades que se derivan de la ε-caprolactama y/o unidades que se derivan del ácido adípico y la hexametildiamina.

- 25 La fracción de unidades que se derivan de la ε-caprolactama es de hasta el 50% en peso, preferiblemente del 20 al 50% en peso, más particularmente del 25 a 40% en peso, mientras que la fracción de unidades que se derivan del ácido adípico y la hexametildiamina es de hasta 60% en peso, preferiblemente de 30 a 60% en peso, y más particularmente de 35 a 55% en peso.

- 30 Las copoliamidas también pueden comprender unidades ε-caprolactama y unidades de ácido adípico y hexametildiamina; en este caso, se debe asegurar que la fracción de unidades que están libres de grupos aromáticos sea al menos 10 % en peso, preferiblemente al menos 20 % en peso. La proporción de las unidades derivadas de ε-caprolactama a las unidades derivadas de ácido adípico y hexametildiamina no está sujeta a ninguna restricción particular en este documento.

- 35 Las copoliamidas parcialmente aromáticas se pueden preparar, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en los documentos EP-A-129 195 y EP-A-129 196.

El siguiente programa, no excluyente, comprende las poliamidas mencionadas y también otras poliamidas dentro del significado de la invención, y los monómeros comprendidos.

Polímeros AB:

- PA 4 pirrolidona
- 40 PA 6 ε-caprolactama
- PA 7 etanolactama
- PA 8 caprilolactama
- PA 9 ácido 9-aminopelargónico

PA 11 ácido 11-aminoundecanoico

PA 12 lauro lactama

Polímeros AA/BB

- PA 46 tetrametilendiamina, ácido adípico
- 5 PA 66 hexametilendiamina, ácido adípico
- PA 69 hexametilendiamina, ácido azelaico
- PA 610 hexametilendiamina, ácido sebácico
- PA 612 hexametilendiamina, ácido decanodicarboxílico
- PA 613 hexametilendiamina, ácido undecanedicarboxílico
- 10 PA 1212 1,12-dodecanodiamina, ácido decanodicarboxílico
- PA 1313 1,13-diaminotridecano, ácido undecanodicarboxílico
- PA 6T hexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA 9T 1,9-nonanodiamina, ácido tereftálico
- PA MXD6 m-xililendiamina, ácido adípico
- 15 PA 6I hexametilendiamina, ácido isoftálico
- PA 6-3-T trimetilhexametilendiamina, ácido tereftálico
- PA 6/6T (véase PA 6 y PA 6T)
- PA 6/66 (véase PA 6 y PA 66)
- PA 6/12 (véase PA 6 y PA 12)
- 20 PA 66/6/610 (véase PA 66, PA 6 y PA 610)
- PA 6I/6T (véase PA 6I y PA 6T)
- PA PACM 12 diaminodiecilohexilmetano, lauro lactama
- PA 6I/6T/PACM como PA 6I/6T + diaminodiecilohexilmetano
- PA 12/MACMI lauro lactama, ácido dimetildiaminodiecilohexilmetano isoftálico
- 25 PA 12/MACMT lauro lactama, dimetildiaminodiecilohexilmetano, ácido tereftálico
- PA PDA-T fenilendiamina, ácido tereftálico

De acuerdo con la invención, se prefiere particularmente el uso de poliamidas alifáticas. En este contexto, también se pueden usar mezclas de poliamidas alifáticas.

- 30 Con particular preferencia, la al menos una poliamida es nylon-6, nylon-6,6 o una mezcla o copolímero de estas poliamidas.

- Las poliamidas preferidas son, por lo tanto, polihexamilenadipamida, polihexametilensebacamida y policaprolactama, y también copoliamidas 6/66, más particularmente con una fracción de 5 a 95% en peso de unidades de caprolactama (por ejemplo, Ultramid®C33 de BASF SE). Adicionalmente, se pueden obtener poliamidas apropiadas a partir de ω -aminoalquilnitrilos tal como, por ejemplo, aminocapronitrilo (PA 6) y adiponitrilo con hexametilendiamina (PA 66) por medio de lo que se conoce como polimerización directa en presencia de agua, como se describe en los documentos DE-A 10313681, EP-A 1198491, y EP 922065.
- 35

Las poliamidas usadas de acuerdo con la invención tienen preferiblemente un número de viscosidad en el intervalo desde 90 a 350 ml/g, más preferiblemente desde 110 a 240 ml/g, medido de acuerdo con ISO 307.

- 40 En las partículas de poliamida termoplástica de la invención, esta poliamida se combina con al menos una carga inorgánica en partículas, que tiene una densidad de al menos 2.5 g/cm³, preferiblemente al menos 4 g/cm³. El límite superior para la densidad es preferiblemente 20 g/cm³, más preferiblemente 10 g/cm³.

ES 2 719 610 T3

- Las cargas inorgánicas en partículas que se pueden usar son cualesquiera materiales apropiados que tengan la densidad según la invención y que no den a las partículas de poliamida termoplástica ninguna propiedad desventajosa o conduzcan a propiedades que afecten adversamente el procedimiento de lavado usando partículas de poliamida termoplástica. En condiciones de producción y aplicación, el comportamiento de las cargas inorgánicas en partículas debe ser inerte.
- 5
- El material de carga inorgánica en partículas preferiblemente es o comprende una o más cargas seleccionados de una sal metálica, un óxido metálico, un carburo metálico, un nitruro metálico, una cerámica, un metal, una aleación y combinaciones de los mismos. La carga inorgánica preferiblemente es o comprende un óxido metálico, una sal metálica, un metal o una aleación, más preferiblemente es o comprende un óxido metálico o una sal metálica y especialmente es o comprende una sal metálica.
- 10
- Los metales preferidos incluyen bario, bismuto, cromo, cadmio, cobre, cobalto, oro, hierro, iridio, plomo, molibdeno, níquel, osmio, paladio, platino, plata, tungsteno y estaño.
- Las aleaciones preferidas incluyen bronce, latón, metal rosa, acero y ferroaleaciones, peltre, soldadura, nicromo y constantán.
- 15
- Las sales metálicas preferidas están en la forma de nitrato, carbonato, hidrogenocarbonato, hidróxido, fosfato, silicato, fosfato de hidrógeno, haluro (especialmente fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), acetato y sulfato.
- Las sales metálicas apropiadas incluyen silicato de calcio (especialmente wollastanita), carbonato de calcio (especialmente tiza), silicato de magnesio (especialmente talco) y sulfato de bario (ya sea sintético o barita). Una sal metálica particularmente preferida es el sulfato de bario.
- 20
- Los óxidos metálicos apropiados incluyen óxido de hierro (especialmente magnetita), óxido de bismuto, óxido de titanio, óxido de aluminio, dióxido de silicio (especialmente cuarzo).
- Preferiblemente, la carga inorgánica tiene una dureza de Mohr menor que 8, más preferiblemente menor que 7, y aún más preferiblemente menor que 6, aún más preferiblemente menor que 5 y especialmente menor que 4. Para referencia el diamante tiene una dureza Mohr de 10, el sulfato de bario tiene una dureza de Mohr de 3 y el yeso tiene una dureza de Mohr de 2. El uso de cargas inorgánicas con una dureza de Mohr relativamente baja ayuda en varios aspectos. En primer lugar, se cree que el uso de cargas inorgánicas de baja dureza ayuda a prevenir la abrasión indeseable en el sustrato textil que podría causar daños al textil. Además, el uso de cargas inorgánicas de baja dureza es útil en la mezcla por fusión en caliente y la extrusión de la carga con la poliamida, ya que reduce o evita la tendencia de la carga a desgastar, deteriorar o dañar el aparato usado para mezclar y extruir estos materiales.
- 25
- 30
- Estas cargas no deben disolverse en agua, o hacerlo solo en pequeñas cantidades, y tampoco deben mostrar ninguna reacción con el agua. Se da preferencia al uso de metales u óxidos metálicos o sulfuros metálicos sulfatos metálicos. Un ejemplo de metales apropiados es el hierro.
- Los ejemplos de óxidos metálicos apropiados son TiO_2 , Fe_2O_3 .
- 35
- La carga inorgánica se selecciona preferiblemente de metales de BaSO_4 , TiO_2 , ZnS , o mezclas de los mismos. BaSO_4 , ZnS o una mezcla de ambos se emplean como carga con preferencia particular. De particular relevancia es el litopón. El litopón se produce por coprecipitación del sulfato de bario y sulfuro de zinc. Más comúnmente, la coprecipitación se efectúa combinando cantidades equimolares de sulfato de zinc y sulfuro de bario. Esta ruta proporciona un producto que es 29.4% en peso de ZnS y 70.6% en peso de BaSO_4 .
- 40
- La carga tiene un tamaño de partícula que permite la producción de elipsoides que tienen preferiblemente un diámetro mayor de 2 a 10 μm , preferiblemente de 3 a 5 μm con una superficie lisa. Por lo tanto, el diámetro máximo de la carga debe estar muy por debajo del diámetro más pequeño del elipsoide.
- Preferiblemente, la carga inorgánica tiene un valor de D_{50} de la distribución del tamaño de partículas de al menos 10 μm , más preferiblemente en el intervalo desde 10 a 25 μm , más preferiblemente en el intervalo de 15 a 25 μm .
- 45
- Los metales se pueden usar en la forma, por ejemplo, de cuentas metálicas. Los metales con alta densidad son hierro o tungsteno, por ejemplo.
- Los óxidos metálicos con alta densidad son Fe_2O_3 , TiO_2 , por ejemplo.
- La cantidad de cargas inorgánicas en partículas, basada en las partículas termoplásticas de poliamida completas, es preferiblemente de 41 a 80% en peso, más preferiblemente de 50 a 80% en peso. La fracción restante se explica por al menos una poliamida y cualquiera de los otros ingredientes.
- 50
- Preferiblemente, las partículas de limpieza comprenden en orden de preferencia creciente al menos 40% v, 45% v, 50% v y 55% v de poliamida. Los presentes inventores han encontrado que si hay muy poca poliamida termoplástica

5 presente, resulta difícil preparar partículas de limpieza que tengan una forma deseable, especialmente esferas y elipsoides. Además, las partículas de limpieza pueden volverse friables cuando muy poca poliamida está presente en las partículas de limpieza. Preferiblemente, para aumentar la preferencia, las partículas de limpieza comprenden no más del 90% v, 85% v, 80% v, 75% v, 70% v, 65% v y 60% v de poliamida. Los presentes inventores han encontrado que si hay demasiada poliamida presente, se vuelve difícil obtener partículas de limpieza que tengan las densidades medias preferidas como se menciona a continuación y, por consiguiente, las características de rendimiento de limpieza y separación más preferidas no son tan bien logrados. El % en volumen de poliamida en la partícula se puede determinar mediante herramientas analíticas apropiadas convencionales en la técnica y/o se deriva de la determinación del % en masa de la poliamida en la partícula y su densidad, usando de nuevo herramientas analíticas apropiadas convencionales en la técnica.

10 Los métodos apropiados para establecer el % de volumen de poliamida en las partículas de limpieza incluyen la extracción de cenizas y solventes. Al incinerar un volumen conocido de partículas de limpieza se queman en una ceniza. La incineración se realiza preferiblemente en aire a una temperatura superior a 500 °C. Se puede aplicar cualquiera de los métodos estándar conocidos, incluidos ASTM D2584, D5630 e ISO 3451. Los volúmenes de V_i inicial y V_{FA} incinerado final se pueden establecer por picnometría, preferiblemente por picnometría de gas helio. El % de volumen de poliamida puede ser dado por $(V_i - V_{FA})/V_i$. Un ejemplo apropiado de un picnómetro es el vendido por Micromeritics como el microciclómetro Quantachrome. La extracción con solvente se puede realizar en un volumen conocido de partículas de limpieza. Los solventes preferidos incluyen ácido sulfúrico concentrado, resourcinol, cresol, fenol, clorofenol, xilenoles y especialmente ácido fórmico. Las partículas de limpieza se pueden extraer con reflujo usando cualquiera de estos solventes, por lo general durante aproximadamente 16 horas. El resto del material extraído se puede secar. El volumen del V_i inicial y el material de V_{UE} no extraído seco se puede determinar por picnometría, especialmente por la picnometría de helio. El % de volumen de la poliamida viene dado por $(V_i - V_{UE})/V_i \times 100$.

15 La carga inorgánica en partículas se usa en una cantidad tal que las partículas de poliamida termoplástica tienen una densidad de al menos 1.65 g/cm³, preferiblemente de al menos 1.9 g/cm³, más particularmente de al menos 2.0 g/cm³. El límite superior para la densidad de las partículas de poliamida termoplástica inicialmente no es restrictivo. Un límite superior preferido es 4 g/cm³, más preferiblemente 3 g/cm³ para la densidad de las partículas de poliamida termoplástica.

20 Las partículas termoplásticas de la invención pueden comprender auxiliares de procesamiento habituales tales como estabilizantes, antioxidantes, agentes para contrarrestar la descomposición térmica y la descomposición por luz ultravioleta, lubricantes y agentes desmoldeantes, colorantes tales como pigmentos, agentes de nucleación, plastificantes, etc.

25 De este modo, las partículas de la invención pueden comprender de 0.05 a 3, preferiblemente de 0.1 a 1.5, y más particularmente de 0.1 a 1% en peso de un lubricante.

30 Se prefieren Al, sales de metales alcalinos, y metales alcalinotérreos, o ésteres o amidas, de ácidos grasos que tienen de 10 a 44 átomos de C, preferiblemente de 12 a 44 átomos de C.

Los iones metálicos son preferiblemente tierras alcalinas, Zn y Al, siendo preferidos particularmente el Ca o el Mg.

Las sales de metales preferidas son estearato de Ca y montanato de Ca, y también estearato de Al.

También se pueden usar mezclas de diferentes sales, en cuyo caso la proporción de mezcla es arbitraria.

35 40 Los ácidos carboxílicos pueden ser monobásicos o dibásicos. Los ejemplos incluyen ácido pelargónico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido margarínico, ácido dodecanodioico, ácido behénico y, con particular preferencia, ácido esteárico, ácido cáprico y ácido montánico (mezcla de ácidos grasos con 30 a 40 átomos de C).

45 Los alcoholes alifáticos pueden ser monohídricos a tetrahídricos. Ejemplos de alcoholes son n-butanol, n-octanol, alcohol estearílico, etilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol y pentaeritritol, siendo preferidos el glicerol y el pentaeritritol.

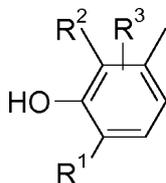
50 Las aminas alifáticas pueden ser monofuncionales a trifuncionales. Los ejemplos de las mismos son estearilamina, etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, di(6-aminohexil)amina, siendo particularmente preferidas la etilendiamina y la hexametilendiamina. Los ésteres o amidas preferidos son, correspondientemente, diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, diestearato de etilendiamina, monopalmitato de glicerol, trilaurato de glicerol, monobehenato de glicerol y tetrastearato de pentaeritritol.

También se pueden usar mezclas de diferentes ésteres o amidas, o ésteres con amidas en combinación, en cuyo caso la proporción de mezcla es arbitraria.

Las partículas de la invención pueden comprender antioxidantes, tales como fenoles estéricamente impedidos, por ejemplo, en cantidades de 0.01 a 1, preferiblemente de 0.05 a 0.3% en peso.

Los fenoles estéricamente impedidos apropiados son en principio todos los compuestos con una estructura fenólica que en el anillo fenólico tiene al menos un grupo estéricamente voluminoso.

Los ejemplos de compuestos contemplados son preferiblemente los de la fórmula



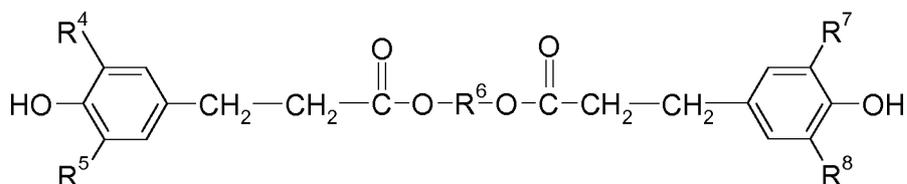
5 en la cual:

R¹ y R² son un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido o un grupo triazol sustituido, donde los radicales R¹ y R² pueden ser idénticos o diferentes, y R³ es un grupo alquilo, un grupo alquilo sustituido, un grupo alcoxi o un grupo amino sustituido.

Los antioxidantes del tipo indicado se describen en DE-A 27 02 661 (US- 4 360 617), por ejemplo.

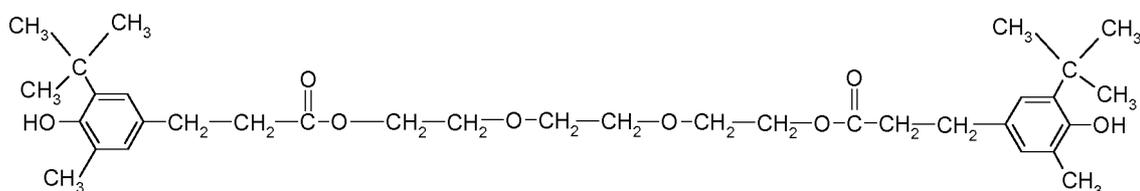
10 Un grupo adicional de fenoles estéricamente impedidos preferidos deriva de ácidos bencenocarboxílicos sustituidos, más particularmente de ácidos bencenopropiónicos sustituidos.

Los compuestos particularmente preferidos de esta clase son compuestos de la fórmula

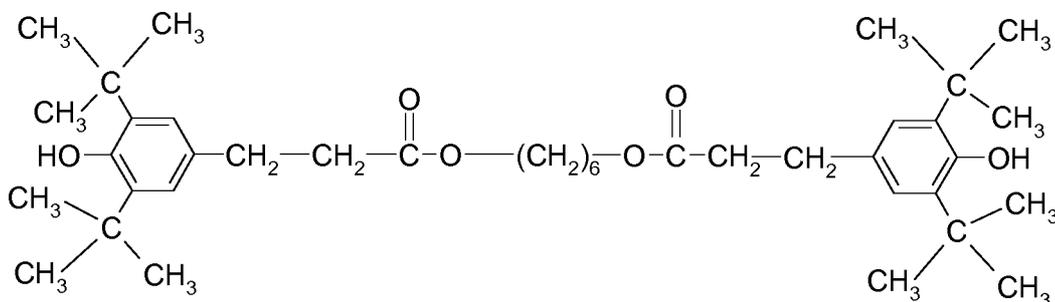


15 donde R⁴, R⁵, R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, son grupos alquilo C₁-C₈, que a su vez pueden estar sustituidos (al menos uno de ellos es un grupo estéricamente voluminoso), y R⁶ es un radical alifático divalente que tiene de 1 a 10 átomos de C, que en la cadena principal también pueden tener enlaces C-O.

Los compuestos preferidos que se ajustan a esta fórmula son



(Irganox® 245 de BASF SE)



20

(Irganox® 259 de BASF SE)

25 Se puede hacer una mención general, como ejemplos de fenoles estéricamente impedidos, de los siguientes: 2,2'-metilenobis(4- metil-6-tert-butilfenol), 1,6-hexanediol bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato], pentaeritritol tetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato], diestearil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 2,6,7- trioxa-1-fosfabciclo[2.2.2]oct-4-ilmetil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil- 3,5-diesteariltiotriazolamina, 2-(2'-hidroxi-3'-hidroxi-3',5'-di-tert-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2,6-ditert- butil-4-

hidroximetilfenol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)benzeno, 4,4'-metileno-bis(2,6-di-tert-butilfenol), 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencildimetilamina.

5 Habiendo demostrado ser particularmente efectivas, y en consecuencia usadas con preferencia, son 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-tert-butilfenol), 1,6-hexanediol bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)propionato] (Irganox® 259), pentaeritritiltetrakis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)propionato], y también N,N'-hexametileno-bis-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-hidrocina-mida (Irganox® 1098) y el Irganox® 245 descrito anteriormente de BASF SE.

En ciertos casos, los fenoles estéricamente impedidos que no tienen más de un grupo estéricamente impedido en la ortoposición al grupo hidroxilo fenólico han demostrado ser particularmente ventajosos, particularmente cuando se evalúa la estabilidad del color en el almacenamiento en luz difusa durante períodos prolongados.

10 Otro grupo de antioxidantes preferidos son los denominados estabilizantes de cobre, en cantidades de 0.02 a 1% en peso, preferiblemente de 0.05 a 0.5% en peso.

15 Estos estabilizantes de cobre consisten en general en dos componentes, siendo estos una mezcla de compuestos de cobre y sales de halógeno específicas. Los compuestos de cobre habituales son los haluros de cobre (I) y también las sales de cobre, tales como acetato de cobre, sulfato de cobre o estearato de cobre, y los complejos de cobre, como por ejemplo acetilacetato de cobre. Para que estos compuestos sean efectivos como antioxidantes, se deben agregar compuestos halógenos en gran exceso. En este documento se hace un uso más particularmente del yoduro de potasio, pero también del bromuro de potasio. La cantidad usada se selecciona habitualmente de tal manera que la relación molar de cobre:halógeno es 1:5-15. La cantidad recomendada para la adición es generalmente de 30 a 200 ppm de cobre. Además, se da preferencia a los complejos de cobre con los ligandos complejos trifenilfosfinas, mercaptobencimidazoles, acetilacetatos y glicina. Son especialmente preferidas las trifenilfosfinas y los mercaptobencimidazoles.

25 Los complejos de cobre preferidos usados se forman habitualmente por reacción de iones de cobre (I) con los compuestos de fosfina o compuestos de mercaptobencimidazol. Estos complejos se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de trifenilfosfina con una suspensión de cloroformo de haluro de cobre (I) (G. Kosta, E. Reisenhofer, and L. Stafani, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 2581). Sin embargo, también es posible someter los compuestos de cobre (II) a una reacción reductora con trifenilfosfina para obtener de este modo los compuestos de adición de cobre (I) (F.U. Jardine, L. Rule, A.G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)).

Los ejemplos de complejos apropiados se pueden representar mediante las siguientes fórmulas:

$[Cu(PPh_3)_3X]$, $[Cu_2X_2(PPh_3)_3]$, $[Cu(PPh_3)_4X]$, y $[Cu(PPh_3)_2X]$, donde X se selecciona de Cl, Br, I, CN, SCN, o 2-MBI.

30 Los ejemplos de antioxidantes y estabilizantes térmicos son fenoles y/o fosfitos y aminas estéricamente impedidos (por ejemplo, TAD), hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, diversos representantes sustituidos de estos grupos y mezclas de los mismos, en concentraciones de hasta 1% en peso, basado en el peso de los compuestos de moldeo termoplásticos.

35 Como estabilizantes de UV, usados generalmente en cantidades de hasta 2% en peso, en base al compuesto de moldeo, se pueden mencionar diversos resorcinoles, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

Pigmentos inorgánicos, tales como dióxido de titanio, azul de ultramar, óxido de hierro y negro de carbón, y también pigmentos orgánicos, tales como ftalocianinas, quinacridonas y perilenos, y también colorantes, tales como las antraquinonas, se pueden añadir como colorantes.

40 Los agentes de nucleación contemplados incluyen fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio o talco.

En relación con las partículas de poliamida conocidas, las partículas de poliamida termoplástica de la invención presentan características de eliminación mejoradas después del final del ciclo en la operación de lavado. Además, no son abrasivos, ya que no tienen bordes afilados y presentan características de lavado ventajosas.

45 Las partículas de poliamida termoplástica se producen por extrusión de los ingredientes y su posterior conformación, que puede ser una peletización, por ejemplo, más particularmente una peletización bajo el agua.

En este caso, en primer lugar, los ingredientes de las partículas de poliamida termoplástica se mezclan entre sí.

50 La secuencia en la que se mezclan los componentes es arbitraria. Por ejemplo, es posible la producción de los compuestos de moldeo mediante la mezcla de los componentes de partida en un aparato de mezcla habitual, tal como extrusoras de tornillo, preferiblemente extrusoras de doble tornillo, mezcladoras Brabender o mezcladoras Banbury, y también aparatos de amasado, con la posterior extrusión. Después de la extrusión, el extruido se enfría y se pulveriza. La secuencia de los componentes de mezcla se puede variar; de acuerdo con lo anterior, se pueden premezclar dos u opcionalmente tres componentes. Sin embargo, también es posible que todos los componentes se mezclen.

Con el fin de obtener una mezcla extremadamente homogénea, la mezcla intensa es ventajosa. Para este propósito, en términos generales, se requieren tiempos de mezcla promedio de 0.2 a 30 minutos a temperaturas de 240 a 350 °C, preferiblemente de 245 a 310 °C. Después de la extrusión, el producto extruido generalmente se enfría y se pulveriza.

- 5 La peletización, más particularmente la peletización bajo el agua, conduce a las formas elipsoidales o aproximadamente elipsoidales de la invención, con un diámetro mayor de 2 a 10 mm, preferiblemente de 3 a 5 mm. Para una descripción del procedimiento de peletización, más particularmente la peletización bajo el agua, se puede hacer referencia al documento WO 2004/080679: En una primera etapa del procedimiento, el polímero fundido se presiona desde la extrusora a través de una matriz. Un ejemplo de la matriz que se puede usar es una matriz de peletización de placa perforada, tal como una matriz de peletización de disposición circular. Las matrices de peletización contempladas son generalmente matrices de peletización calentadas, tales como aquellas con calentamiento de mandril/periférico, las de tipo canal caliente o las de tipo intercambiador de calor. Entre estos, se da preferencia a los tipos de canal de calentamiento y de intercambiador de calor.

- 10 Con preferencia de acuerdo con la invención, el polímero fundido se presiona en una cámara de corte inundada con un líquido refrigerante. La cámara de corte rodea la matriz, como por ejemplo la matriz de peletización, y el aparato usado para triturar el polímero fundido. El tamaño y la forma de la cámara de corte pueden, en principio, seleccionarse libremente, y depende de consideraciones prácticas tales como el tamaño de la matriz de peletización, la geometría de las cuchillas, la cantidad de refrigerante que se debe transportar a través de la cámara de corte o el rendimiento del polímero.

- 15 El refrigerante usado es generalmente agua. En principio, es posible usar cualquier agua que sea ópticamente transparente, tal como agua de río filtrada, agua desmineralizada o agua de pozo, por ejemplo.

Sin embargo, también se pueden usar otros refrigerantes, tales como alcoholes monohídricos o polihídricos, glicol, por ejemplo, aceites de silicona o parafinas.

- 20 De acuerdo con una realización preferida, el refrigerante se emplea a presión atmosférica. La temperatura del refrigerante en este caso es generalmente de 60 a 95 °C. La temperatura del refrigerante está preferiblemente en el intervalo desde 70 a 95°C, más particularmente en el intervalo desde 80 a 95 °C, tal como en el intervalo desde 80 a 90 °C, por ejemplo. De acuerdo con otra realización preferida, sin embargo, el refrigerante también se puede emplear bajo una presión aumentada. De este modo, el refrigerante se puede emplear a una temperatura de hasta 130 °C, como por ejemplo bajo presión aumentada a una temperatura en el intervalo desde 60 a 130 °C, preferiblemente de 70 a 100 °C, más particularmente de 80 a 98 °C.

- 25 Por lo tanto, puede ser preferible que la presión sea de hasta 10 bar, tal como de 1 a 8 bar, por ejemplo. Por ejemplo, la presión puede estar en el intervalo desde 1 a 4, preferiblemente de 1 a 3, más particularmente de 1 a 2 bar. De acuerdo con una de las realizaciones preferidas, el refrigerante en la cámara de corte está bajo una presión de al menos 1.1 bar. Esto es particularmente preferible cuando, por ejemplo, el refrigerante tiene un punto de ebullición bajo, como por ejemplo cuando se usa agua como refrigerante, y la intención es operar con una temperatura del refrigerante de más de 100 °C.

- 30 En una segunda etapa, el polímero fundido se tritura. Para este propósito, se pueden proporcionar aparatos de corte tales como cuchillas giratorias. Se da preferencia en este caso al uso de cuchillas giratorias de múltiples brazos. Por ejemplo, las cabezas de cuchillas con 6, 8, 12, 14 o más, como por ejemplo hasta 50, se usan cuchillas giratorias (su número no tiene por qué ser un número par). Generalmente, se montan de manera tal que giran en la cámara de corte frente a la matriz, por ejemplo, frente a la placa de la matriz caliente. Las velocidades de rotación están situadas, por ejemplo, en el intervalo desde 300 a 5000 revoluciones por minuto. El ajuste de las cuchillas se puede realizar de forma manual, neumática o hidráulica, o puede tener lugar automáticamente por la fuerza del resorte. Estas medidas son conocidas para el experto en el arte.

- 35 Los periodos de tiempo entre la descarga del polímero fundido y la trituración de esta masa fundida son generalmente muy pequeños. De acuerdo con la invención, ascienden a no más de 20 ms, preferiblemente no más de 10 ms, más particularmente no más de 5 ms. Dado que la temperatura del polímero fundido en su descarga de la matriz está generalmente en el intervalo desde 150 a 350 °C, preferiblemente de 180 a 320 °C, más particularmente de 200 a 300 °C, la temperatura del polímero fundido durante el corte es generalmente no más de 10 a 20 °C por debajo de la temperatura de descarga.

- 40 De acuerdo con la invención, las pellas obtenidas en la segunda etapa se enfrían en una tercera etapa. La velocidad de enfriamiento preferida en este documento depende de la naturaleza del polímero. De acuerdo con la invención, la velocidad de enfriamiento es de 2 a 30 °C/s, preferiblemente en el intervalo desde 5 a 20 °C/s, más particularmente en el intervalo desde 8 a 15 °C/s. Durante la etapa de enfriamiento, la proporción en volumen de pellas a refrigerante generalmente es de 0.03: 1 a 0.12: 1, preferiblemente de 0.06: 1 a 0.1:1. En general, es preferible que la temperatura externa de las pellas después de la tercera etapa sea de 100 a 200 °C, preferiblemente de 100 a 150 °C. Esta temperatura se determina tomando una cantidad definida de muestra, eliminando el refrigerante adherente y midiendo la temperatura por medio de una cámara IR.

Es preferible que el refrigerante usado para enfriar las pellas sea el mismo en el que se presiona el polímero fundido y en el que se tritura. La tercera etapa del procedimiento tiene lugar preferiblemente fuera de la cámara de corte inundada.

5 Mientras que las pellas se están enfriando, preferiblemente se transportan al mismo tiempo al aparato de secado. El calor se puede eliminar del medio de enfriamiento en toda la sección de transporte. Alternativamente, el calor se puede eliminar del medio de enfriamiento solo en partes de la sección de transporte. De acuerdo con una realización particularmente preferida, no se elimina calor del medio de enfriamiento en una primera parte de la sección de transporte, y el calor se elimina del medio de enfriamiento en una segunda parte. La longitud de la primera parte puede ser de hasta el 80% de la sección de transporte general, y su longitud puede ser, por ejemplo, hasta tres cuartos de la sección de transporte general.

10 Las pellas se pueden secar, por ejemplo, en un aparato de secado habitual, del tipo descrito en la literatura de expertos. Ejemplos de aparatos de secado apropiados son secadores centrífugos o secadores de lecho fluidizado. Un aparato de secado particularmente preferido es aquel en el que es posible usar simultáneamente el calor residual presente en las pellas después de la tercera etapa, para soportar el procedimiento de secado.

15 Las partículas de poliamida termoplástica de la invención se usan en procedimientos de lavado y limpieza, preferiblemente en procedimientos de lavado y limpieza para la limpieza de textiles.

Los procedimientos apropiados de lavado y limpieza se conocen per se y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2007/128962, WO 2010/0949959, WO 2011/064581, WO 2011/098815, WO 2010/128337, WO 2012/056252, WO 2012/035342, WO 2012/035343 y WO 2012/095677.

20 En un procedimiento de lavado y limpieza preferido, los textiles que no se han limpiado en el procedimiento de lavado se limpian por tratamiento con partículas de poliamida termoplástica de la invención y agua de lavado, el tratamiento se lleva a cabo en un aparato que comprende un tambor con paredes laterales perforadas y una capacidad de 5 a 50 l por kg de textiles que se van a limpiar, las partículas de poliamida termoplástica se usan en una proporción en peso a los textiles en el intervalo desde 0.1: 1-10: 1, y el tambor con las paredes laterales perforadas girando a una velocidad que conduce al desarrollo de fuerzas g en el intervalo desde 0.05 a 900 g.

25 Para una descripción más detallada del procedimiento, se puede hacer referencia en particular al documento WO 2012/056252. Más concretamente, es posible llevar a cabo las etapas del procedimiento indicadas en las reivindicaciones 1, 31 y 35 de esa patente.

30 El aparato apropiado para realizar el procedimiento comprende preferiblemente una cámara de limpieza giratoria y un tanque de almacenamiento de partículas apropiado para contener las partículas de limpieza tal como se definió anteriormente.

Preferiblemente, el aparato comprende uno o más de los siguientes componentes:

- i. un controlador
- ii. una pantalla;
- 35 iii. una válvula solenoide;
- iv. una válvula neumática.

40 El aparato comprende preferiblemente un controlador. El controlador está configurado preferiblemente de tal manera que el usuario puede seleccionar un ciclo de limpieza deseado y/o las condiciones de limpieza deseadas y el controlador luego controla automáticamente el aparato de lavado para realizar el ciclo deseado y/o para lograr las condiciones de limpieza deseadas. El controlador es preferiblemente un controlador electrónico.

45 El aparato comprende preferiblemente una pantalla. La pantalla es preferiblemente una pantalla electrónica. Entre los ejemplos de pantallas apropiadas se incluyen las que incorporan pantallas de cristal líquido y diodos emisores de luz. Preferiblemente la pantalla muestra información que incluye, por ejemplo, el ciclo de limpieza y/o las condiciones de limpieza seleccionadas por el usuario en el controlador. Preferiblemente, el aparato comprende un controlador y una pantalla.

El aparato puede comprender una o más válvulas de solenoide y/o una o más válvulas neumáticas. Estas válvulas pueden controlar, por ejemplo, la entrada de medio líquido limpio en el aparato, la salida de medio líquido sucio del aparato y/o la introducción de componentes opcionales en la composición de limpieza (tal como detergente) al sustrato.

50 La invención se ilustra mediante los ejemplos a continuación.

Ejemplos

1 materias primas:

- Ultramid® B40 es una poliamida (PA6) de BASF SE. Tiene un número de viscosidad de 250 ml/g. Ultramid C33 es una poliamida (PA6.66) de BASF SE. Tiene un número de viscosidad de 195 ml/g.

5 • Ultramid B27 es una poliamida (PA6) de BASF SE. Tiene un número de viscosidad de 150 ml/g.

- Blanc Fixe® N es un tipo de sulfato de bario de Sachtleben. En los ejemplos citados, se usa sulfato de bario para aumentar la densidad. La densidad total de Blanc Fixe® N usada es de 4.5 g/ml; El valor de D₅₀ del tamaño de partícula es de 5.8 µm.

10 • Portaryte® D150 es un tipo de sulfato de bario de Sibelco. En los ejemplos citados, se usa sulfato de bario para aumentar la densidad. El valor de D₅₀ del tamaño de partícula es de 13.3 µm.

- Portaryte® B40/10 es un tipo de sulfato de bario de Sibelco. En los ejemplos citados, se usa sulfato de bario para aumentar la densidad. El valor de D₅₀ del tamaño de partícula es de 15.7 µm.

Los números de viscosidad se determinaron en ácido sulfúrico al 96% según DIN ISO 307.

15 Las distribuciones de tamaño de partícula de las cargas de BaSO₄ se han analizado mediante el método de difracción láser (difracción de Fraunhofer) usando un Mastersizer 3000 de Malvern. Las muestras se dispersaron en agua destilada tratada con una fuente de ultrasonido durante 30 segundos.

Tabla 1:

	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	D97 [µm]	Rango
Blanc Fixe N	1.7	5.8	13.2	19.0	1.98
Portaryte B40/10	8.8	15.8	26.5	32.2	1.12
Portaryte D150	2.0	13.3	65.9	149.0	4.80

Composición:

20 La poliamida se extruyó con los aditivos enumerados a continuación en una extrusora de doble tornillo a una temperatura de fusión de 270-340 °C. Los aditivos se dosificaron a través de una alimentación lateral con una balanza de dosificación gravimétrica. A la extrusora de doble tornillo le siguió una peletización bajo el agua, que se llevó a cabo como se describe en el documento WO 2004/080679 en el ejemplo 1. La forma y características de las partículas se pueden encontrar en la tabla 2.

25

Tabla 2:

	Ref. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej.9	Ej. 10
Ultramid B40 [% en peso]	100									
Ultramid B27 [% en peso]			40	35	30	40	35	30		30
Ultramid C33 [% en peso]		50							25	
Blanc Fixe N [% en peso]		50	60	65	70					
Portaryte D150 [% en peso]						60	65	70	75	
Portaryte B40/10										70

Forma cualitativa	Excelente	Excelente	OK	OK	OK	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	OK
Diámetro mínimo [mm]	3.427	3.509	3.619	3.111	3.189	4.004	3.957	3.910	4.009	3.12
Diámetro máximo [mm]	4.009	4.008	4.622	4.623	4.333	4.187	4.29	4.300	4.647	3.94
Proporción de aspecto	1.172	1.14	1.280	1.505	1.372	1.048	1.086	1.10	1.162	1.26
Densidad [g/ml]	1.13	1.78	2.01	2.15	2.31	1.98	2.10	2.15	2.39	2.11

Mediciones:

La evaluación de la forma de partícula de polímero en general se realiza visualmente:

Excelente: la forma en general es elíptica, proporción de aspecto <1.2

- 5 OK: la forma en general cercana a cilíndrica, proporción de aspecto > 1.2

Las dimensiones de las partículas de polímero se determinaron usando un calibrador a vernier. Las mediciones se repitieron en 30 partículas para obtener información estadística sobre la distribución de los tamaños y la proporción de aspecto.

La densidad de las partículas se evaluó usando un picnómetro según DIN ISO 1183-1:2012.

- 10 El aumento de densidad a través de la incorporación de la carga pesada BaSO₄ se desprende de la referencia 1 y los ejemplos 1 a 5.

- 15 Según los datos proporcionados en la tabla 2, se puede concluir que las cargas en partículas finas con una distribución estrecha del tamaño de las partículas como se usan regularmente en pinturas como Blanc fixe N, tienen un D50 de 5.8 µm y una distribución estrecha del tamaño de partícula conduce a condiciones de procesamiento menos favorables, especialmente cuando se dosifican en cargas altas (más del 50% en peso). Esto es especialmente notable en las fuertes fluctuaciones del procedimiento, como los cambios en la presión de fusión. Por lo tanto, estas formulaciones no son apropiadas para obtener partículas redondas/elípticas, especialmente en niveles de carga > 50%. Como puede verse en la tabla con cargas superiores al 50% en peso, la forma de las partículas cambia de redonda a cilíndrica y ya no es aplicable a los procedimientos de lavado, ya que la separación de las partículas y los productos de lavado a través del tambor perforado se ve obstaculizada. Esto se puede observar especialmente para proporciones de aspecto de > 1.2. Estas dificultades no se pueden superar mediante cambios en los parámetros de procesamiento.

Se pueden observar características de procesamiento similares usando Portaryte B40/10 a altos niveles de carga.

- 25 En contraste con estos resultados, el Portaryte D150, conduce a características de procesamiento completamente diferentes incluso a niveles de carga muy altos (> 60% en peso), siendo fácilmente dosificable y permitiendo un procesamiento con fluctuaciones limitadas en la presión de fusión. Esto permite una carga de relleno muy alta al tiempo que conserva una forma granulada elíptica muy bien definida y constante con una distribución de tamaño de partícula muy estrecha y una proporción de aspecto baja y constante.

- 30 La aplicación de partículas con densidades aumentadas conduce a una separación mejorada de las perlas después de los ciclos de lavado de la ropa.

2 Limpieza

2.1 Ejemplos y métodos de limpieza

Las siguientes partículas de limpieza preparadas en la parte 1 anterior se seleccionaron para experimentos de limpieza: Ejemplo comparativo Ref 1 y Ejemplo 8.

- 35 Los experimentos de limpieza se triplicaron para cada partícula de limpieza usando un aparato de lavado Xeros como se describe en la Publicación de la Patente PCT WO 2011/098815 con una carga de ropa seca recomendada de 25 kg. El ciclo de lavado se llevó a cabo usando 20 kg de un balasto para cubiertos de algodón. El ciclo de lavado se realizó durante 60 minutos a una temperatura de 20 °C o 70 minutos a una temperatura de 40 °C y usando una

ES 2 719 610 T3

formulación de limpieza de 250 g de Paquete 1 suministrada por Xeros Ltd. Se usaron 69 m² de área de superficie de partículas de limpieza en todos los casos. El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante 10 minutos del ciclo de lavado para la temperatura de 20 °C y durante 15 minutos del ciclo de lavado para la temperatura de 40 °C.

5 Después de cada ciclo de limpieza, la carga de lavado se enjuagó y el aparato de lavado realizó un ciclo de separación durante un período de 30 minutos.

10 Para probar el rendimiento de limpieza, se usaron 5x hojas de prueba de manchas WFK (Ref No PCMS-55 05-05x05) obtenidas de WFK Testgewebe GmbH para cada tipo de partículas de limpieza en cada uno de los experimentos de limpieza por triplicado. Los valores de L*, a*, b* de cada mancha se midieron antes y después de la limpieza con un espectrofotómetro. Para cada tipo de partícula de limpieza, el valor de delta E promedio se calculó según CIE76.

2.2 Resultados de limpieza

Tabla 3: Resultados de limpieza

Limpeza de partículas	Delta E promedio (todas las manchas) 20°C	Delta E promedio (todas las manchas) 40°C	Delta E promedio (sebo) 20°C	Delta E promedio (aceite/hollín) 20°C	Delta E promedio (sebo) 40°C	Delta E promedio (aceite/hollín) 40°C
Ejemplo comparativo Ref. 1	15.73	17.46	16.38	10.59	19.18	12.43
Ejemplo 8	15.79	17.93	17.05	10.72	19.66	13.03

15 Como se puede ver, los resultados de limpieza fueron superiores cuando el método de la presente invención se llevó a cabo usando las partículas de limpieza del ejemplo 8 en contraposición al ejemplo comparativo Ref. 1.

3 Separación

3.1 Ejemplos y método de separación

20 Las siguientes partículas de limpieza preparadas en la parte 1 anterior se seleccionaron para experimentos de separación: Ejemplo comparativo Ref. 1, Ejemplo Ref. 2 y Ejemplo 8.

25 Los experimentos de separación se repitieron 5 veces para cada partícula de limpieza usando un aparato de lavado Xeros como se describe en la Publicación de la Patente PCT WO 2011/098815 con una carga de ropa seca recomendada de 25 kg. El ciclo de lavado se llevó a cabo usando 20 kg de un balasto que comprendía camisas de manga larga, cada una con un solo bolsillo en la parte delantera. El ciclo de lavado se realizó durante 60 minutos a una temperatura de 20 °C y usando 100 g de la formulación de limpieza del Paquete 1 obtenida de Xeros Ltd., en todos los casos se usaron 69 m² de área de superficie de partículas de limpieza. El medio líquido era agua. Las partículas de limpieza se reciclaron a través del aparato de limpieza durante el ciclo de lavado durante un total de 10 minutos.

En cada caso, la carga de lavado se enjuagó y el ciclo de separación se realizó durante 30 minutos.

30 Después del final del ciclo de separación, se retiró cada elemento del balasto y todas las partículas de limpieza restantes (sin separar) se agitaron en un recipiente grande. Una vez que se sacudió todo el balasto para eliminar todas las partículas de limpieza, las partículas de limpieza se secaron y luego se contaron. Se calculó un número promedio de partículas no separadas para todos los 5 experimentos de lavado usando cada tipo de partícula de limpieza. Los resultados son como se describen en la Tabla 4.

35 Tabla 4: Resultados de la separación

Partículas de limpieza	Número promedio de partículas no separadas
Ejemplo comparativo Ref. 1	604.0
Ejemplo 2	442.6
Ejemplo 8	249.2

5 Como se puede ver, los resultados de separación para las partículas de limpieza en los ejemplos 2 y 8 usando el método de la presente invención fueron muy superiores a los obtenidos para las partículas de limpieza en el ejemplo comparativo Ref. 1. Esto es altamente deseable ya que el usuario final tiene muchas menos partículas de limpieza no separadas para eliminar del lavado final.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de poliamida termoplástica que comprenden al menos una poliamida y al menos una carga inorgánica en partículas que tiene una densidad de al menos 2.5 g/cm³, las partículas de poliamida termoplástica que tienen una densidad de al menos 1.65 g/cm³, preferiblemente al menos 1.9 g/cm³ y una forma elipsoidal o aproximadamente elipsoidal con un diámetro mayor de 1 a 100 µm, preferiblemente de 2 a 10 µm, más preferiblemente de 3 a 8 µm.
2. Las partículas de poliamida termoplástica según la reivindicación 1, en las que la carga inorgánica se selecciona de metales, óxidos metálicos, sales metálicas y mezclas de los mismos, preferiblemente de metales de BaSO₄, TiO₂, ZnS, Al₂O₃, o mezclas de los mismos.
- 10 3. Las partículas de poliamida termoplástica según la reivindicación 1 o 2, en las que la cantidad de cargas inorgánicas en partículas, basada en las partículas de poliamida termoplástica, es de 41 a 80% en peso, preferiblemente de 50 a 80% en peso.
- 15 4. Las partículas de poliamida termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que la carga inorgánica es una carga en partículas, que tiene un valor de D₅₀ de la distribución del tamaño de partículas de al menos 10 µm.
5. Las partículas de poliamida termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que la carga inorgánica es una carga en partículas, que tiene un valor de D₅₀ de la distribución del tamaño de partículas de al menos 10 µm y un valor de D₉₀ de al menos 40 µm.
- 20 6. Las partículas de poliamida termoplástica según las reivindicaciones 4 y 5, en las que la distribución D₅₀ de tamaño de partícula de la carga inorgánica en el intervalo desde 10 a 25 µm, preferiblemente de 15 a 25 µm y/o un valor de D₉₀ que está en el intervalo de 40 a 120 µm.
7. Las partículas de poliamida termoplástica que comprenden al menos una poliamida y al menos una carga inorgánica, que es una carga en partículas de BaSO₄, que tiene un valor de D₅₀ de la distribución del tamaño de partículas de al menos 10 µm y/o un valor de D₉₀ de al menos 15 µm, preferiblemente al menos 40 µm.
- 25 8. Las partículas de poliamida termoplástica según la reivindicación 7, en las que el valor de D₅₀ de BaSO₄ está en el intervalo desde 10 a 25 µm, preferiblemente de 15 a 25 µm y/o el valor de D₉₀ está en el intervalo de 40 a 120 µm
9. Las partículas de poliamida termoplástica según una de las reivindicaciones 1 a 8, en las que la proporción de aspecto de las partículas es menor que 1.2.
- 30 10. Las partículas de poliamida termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en las que la al menos una poliamida es una poliamida alifática.
11. Las partículas de poliamida termoplástica según la reivindicación 10, en las que la al menos una poliamida es nylon-6, nylon-6,6, o una mezcla o copolímero de estas poliamidas.
12. Un método de producción de partículas de poliamida termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 mediante la extrusión de los ingredientes y posteriormente su conformación.
- 35 13. El método según la reivindicación 12, en el que la conformación es una peletización, preferiblemente peletización bajo el agua.
14. El uso de partículas de poliamida termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en procedimientos de lavado.
- 40 15. El uso de la reivindicación 14, en el que los textiles sucios se limpian agitando los textiles en presencia de una composición de limpieza que comprende las partículas de poliamida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y un medio líquido.
- 45 16. El uso según la reivindicación 14 o 15, en el que los textiles sucios se limpian por tratamiento con partículas de poliamida termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y agua de lavado, el tratamiento se lleva a cabo en un aparato que comprende un tambor con paredes laterales perforadas y una capacidad de 5 a 50 l por kg de textiles que se van a limpiar, las partículas de poliamida termoplástica que se usan en una proporción en peso a los textiles en el intervalo de 0.1:1-10:1, y el tambor con las paredes laterales perforadas que se gira a una velocidad que lleva al desarrollo de fuerzas g en el intervalo desde 0.05 a 900 g.