

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 747 800**

(51) Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)
A61K 8/88 (2006.01)
C08G 69/14 (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2014 PCT/EP2014/060105**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184351**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014 E 14725131 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2997078**

(54) Título: **Procedimiento de reticulación en superficie de partículas de polímero**

(30) Prioridad:

17.05.2013 FR 1354473

(73) Titular/es:

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

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

11.03.2020

(72) Inventor/es:

**CAMMAGE, GEOFFROY;
DUFAURE, NICOLAS;
LE, GUILLAUME y
MATHIEU, CYRILLE**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 747 800 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de reticulación en superficie de partículas de polímero

La invención se refiere a un procedimiento de reticulación en superficie de partículas de polímeros. La invención se refiere igualmente a partículas de polímero parcialmente reticulado obtenido por dicho procedimiento, así como a la utilización de estas partículas en el campo de los materiales compuestos, los adhesivos estructurales, los revestimientos y la cosmética. La presente invención se refiere, por último, a una composición que comprende dichas partículas.

Desde hace muchos años, se sabe incorporar a materiales compuestos polvos de polímero, en general poliamidas, que actúan como refuerzo de choque colocados entre las capas del material compuesto, o que actúan también como carga inerte. Estos polvos de polímero permiten mejorar las propiedades mecánicas de los materiales, pueden tener principalmente el papel de endurecedor o de agentes antideslaminación.

También se sabe como utilizar estos polvos de polímero en composiciones cosméticas y principalmente en productos de cuidado, de maquillaje, productos fragantes o también de higiene corporal. Estos polvos confieren numerosas propiedades a las composiciones cosméticas que los contienen, y principalmente un tacto suave, una terminación pulverulenta, una disminución de la sensación grasa asociada a veces a las cremas o también un efecto matificante.

Además, estos polvos de polímeros pueden presentar una estructura porosa, permiten así una vectorización de los principales activos y una liberación controlada. Así, el documento FR 2 910 907 se refiere principalmente a un procedimiento de preparación por polimerización aniónica de un nuevo polvo de poliamida 12, poliimida 6 o de poliamida 6/12 sembrada con una carga inorgánica. Además, el documento DE 102 51 790 se refiere a una composición que comprende entre 88 y 99,99% en peso de un polímero elegido entre una poliamida, un compuesto de una poliamida y una mezcla de estos, y entre 0,01 y 0,25% en peso de un auxiliar de fluidez, como por ejemplo la sílice. En cuanto al documento EP 1 661 546, divulga composiciones cosméticas para el cuidado y/o el maquillaje que son emulsiones que comprenden principalmente una fase acuosa y una fase grasa y que comprenden además un polvo fino y poroso.

Estas aplicaciones requieren combinaciones de propiedades específicas, tales como una absorción pequeña de humedad, una buena ductilidad, asociadas con una temperatura de fusión elevada. Los polvos de polímeros de la técnica anterior presentan un compromiso interesante en cuanto a la absorción de humedad y la ductilidad, pero presentan el inconveniente de tener una temperatura de fusión (T_f) relativamente baja, a menudo inferior a 180°C.

En efecto, la utilización de estos polvos es limitada cuando un procedimiento de formulación necesita una etapa a alta temperatura.

Se pueden observar fenómenos de coalescencia que llevan a una deformación de las partículas, en cuanto a su forma y su tamaño, deteriorando de forma irreversible los efectos mecánicos esperados.

Así, existe una necesidad real de partículas de polímero que presentan un comportamiento térmico mejorado, una pequeña absorción de humedad, una buena resistencia química, principalmente frente a los disolventes, y cuyas propiedades fisicoquímicas se conservan a lo largo de la preparación o de la formulación del material.

La invención se refiere a un procedimiento de reticulación en superficie de un polímero, en forma de partícula, que posee una o varias funciones con hidrógeno lóbil, que comprende una etapa que emplea un agente de reticulación que comprende al menos 2 funciones susceptibles de reaccionar con las funciones con hidrógeno lóbil del polímero, realizándose el procedimiento de reticulación a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de polimerización que incorpora el procedimiento de reticulación citado anteriormente.

La invención se refiere también a partículas de polvo de polímero parcialmente reticulado.

La presente invención se refiere por último a una composición que comprende dicho polvo.

La invención se refiere por último a la utilización de estos polvos en el campo de la cosmética y en el campo de los materiales compuestos.

Otras características, aspectos, objetivos y ventajas de la presente invención aparecerán aún más claramente mediante la lectura de la descripción y los ejemplos siguientes.

Por otra parte, cualquier intervalo de valores designado por la expresión "entre a y b" representa el campo de valores que va de más de a a menos de b (es decir, con los extremos a y b excluidos), mientras que cualquier intervalo de valores designado por la expresión "de a a b" significa el intervalo de valores que va de a hasta b (es decir, incluyendo los extremos estrictos a y b).

En el sentido de la presente invención, los términos "partícula" y "polvo" se usan de forma indiferente uno del otro para

denominar la forma del polímero. El término partícula se utilizará para denominar la forma del polímero de forma individualizada y el término polvo se utilizará para denominar un conjunto de partículas de polímero.

Las partículas de polímero según la invención se presentan en estado sólido.

Procedimiento de reticulación

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de reticulación en superficie de un polímero, en forma de partícula que posee una o varias funciones con hidrógeno lábil, eligiéndose dicho polímero entre los polímeros que comprenden una o varias funciones amida, los poliuretanos, las poliaminas y una mezcla de estos polímeros, que comprende una etapa que utiliza un agente de reticulación que comprende al menos 2 funciones susceptibles de reaccionar con las funciones con hidrógeno lábil del polímero, realizándose el procedimiento de reticulación a una temperatura inferior al punto de fusión de polímero.

Partículas

Las materias primas del procedimiento de reticulación según la invención son polímeros que poseen una o varias funciones con hidrógeno lábil.

- 15 Por "función con hidrógeno lábil" se entiende, según la invención, una función capaz, después de la salida de un átomo de hidrógeno, de formar enlaces covalentes.

Así, después de una eventual reacción ácido-base provocada por ejemplo por un catalizador, la función con hidrógeno lábil se vuelve nucleófila y reacciona con una función electrófila del agente reticulante, para llevar a la formación de un enlace covalente.

- 20 Se pueden citar como ejemplos de dichas funciones los grupos hidroxilo (-OH), amina primaria (-NH₂) o amina secundaria (-NHR), amida primaria (-CONH-), urea (-NHCONH-), uretano (-NHCOO-) o también los grupos tiol (-SH).

Los polímeros que tienen una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención se eligen entre las poliamidas y las poliamidas-imidas, los poliuretanos, las poliaminas y una mezcla de estos polímeros.

- 25 De forma particularmente preferida, el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención se eligen entre las poliamidas y las poliamidas-imidas y su mezcla, las funciones con hidrógeno lábil son entonces funciones amidas. Las poliamidas son particularmente preferidas.

La o las poliamida(s) particularmente preferida(s) según la invención se pueden elegir entre poliamidas obtenidas por policondensación o por polimerización aniónica de lactamas, de aminoácidos o de diácidos y de diaminas.

- 30 Por poliamida se entiende, en el sentido de la presente invención, una homopoliamida, es decir una poliamida obtenida a partir de un único tipo de monómero o una copoliamida, es decir una poliamida obtenida a partir de varios tipos de monómeros diferentes.

El resto repetitivo que constituye la poliamida se puede elegir entre los restos derivados de un aminoácido, una lactama y un resto que responde a la fórmula (diamina de Ca)-(diácido de Cb), representando a el número de átomos de carbono de la diamina y representando b el número de átomos de carbono del diácido, yendo a y b cada uno de ellos de 4 a 36.

- 35 Cuando el resto representa un resto derivado de un aminoácido, se puede elegir entre el ácido 9-aminononanoico (A = 9), el ácido 10-aminodecanoico (A = 10), el ácido 12-aminododecanoico (A = 12) y el ácido 11-aminoundecanoico (A = 11), así como sus derivados, principalmente el ácido N-heptil-11-aminodecanoico.

- 40 Cuando el resto representa un resto derivado de una lactama, se puede elegir entre la pirrolidinona, la 2-piperidinona, la caprolactama (A = 6), la enantolactama, la caprilolactama, a pelargolactama, la decanolactama, la undecanolactama y la lauril-lactama (A = 12).

Cuando el resto representa un resto derivado de un resto que responde a la fórmula (diamina de Ca)-(diácido de Cb), el resto (diamina de Ca) se elige entre las diaminas alifáticas, lineales o ramificadas, las diaminas cicloalifáticas y las diaminas alquilaromáticas.

- 45 Cuando la diamina es alifática y lineal, de fórmula H₂N-(CH₂)_a-NH₂, el monómero (diamina de Ca) se elige preferentemente entre la butanodiamina (a = 4), la pentanodiamina (a = 5), la hexanodiamina (a = 6), la heptanodiamina (a = 7), la octanodiamina (a = 8), la nonanodiamina (a = 9), la decanodiamina (a = 10), la undecanodiamina (a = 11), la dodecanodiamina (a = 12), la tridecanodiamina (a = 13), la tetradecanodiamina (a = 14), la hexadecanodiamina (a = 16), la octadecanodiamina (a = 18), la octadecenodiamina (a = 18), la eicosanodiamina (a = 20), la docosanodiamina (a = 22) y las diaminas obtenidas a partir de ácidos grasos.

- 50 Cuando la diamina es alifática y ramificada, puede comprender uno o varios sustituyentes metilo o etilo en la cadena principal. Por ejemplo, el monómero (diamina de Ca) puede elegirse ventajosamente entre la 2,2,4-trimetil-1,6-

hexanodiamina, la 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, el 1,3-diaminopentano, la 2-metil-1,5-pantanodiamina y la 2-metil-1,8-octanodiamina.

5 Cuando el monómero (diamina de Ca) es cicloalifático, se elige preferentemente entre la bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)metano, la bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)etano, la bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)propano, la bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)butano, la bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano (BMACM o MACM), la p-bis(aminociclohexil)-metano (PACM) y la isopropilidendi(ciclohexilamina) (PACP). Igualmente puede comprender las estructuras carbonadas siguientes: norbornilmetano, ciclohexilmethano, diciclohexilpropano, di(metilciclohexil) y di(metilciclohexil)propano. Una lista no exhaustiva de estas diaminas cicloalifáticas se da en la publicación "Cycloaliphatic Amines" (*Encyclopaedia of Chemical Technology*, Kirk-Othmer, 4^a edición (1992), págs. 386-405).

10 Cuando el monómero (diamina de Ca) es alquilaromático, se elige preferentemente entre la 1,3-xililenodiamina y la 1,4-xililenodiamina.

Cuando el resto es un resto que responde a la fórmula (diamina de Ca)·(diácido de Cb), el resto (diácido de Cb) se elige entre los diácidos alifáticos, lineales o ramificados, los diácidos cicloalifáticos y los diácidos aromáticos.

15 20 Cuando el monómero (diácido de Cb) es alifático y lineal, se elige entre el ácido succínico (b = 4), el ácido pentanodioico (b = 5), el ácido adípico (b = 6), el ácido heptanodioico (b = 5), el ácido adípico (b = 6), el ácido heptanodioico (b = 7), el ácido octanodioico (b = 8), el ácido azelaico (b = 9), el ácido sebálico (b = 10), el ácido undecanodioico (b = 11), el ácido dodecanodioico (b = 12), el ácido brasílico (b = 13), el ácido tetradecanodioico (b = 14), el ácido hexadecanodioico (b = 16), el ácido octadecanodioico (b = 18), el ácido octadecenodioico (b = 18), el ácido eicosanodioico (b = 20), el ácido docosanodioico (b = 22) y los dímeros de ácidos grasos que contienen 36 átomos de carbono.

Los dímeros de ácidos grasos mencionados anteriormente son ácidos grasos dimerizados obtenidos por oligomerización o polimerización de ácidos grasos monobásicos insaturados de cadena hidrocarbonada larga (tales como el ácido linoleico y el ácido oleico), como se describe principalmente en el documento EP 0471566.

25 Cuando el diácido es cicloalifático puede comprender las estructuras carbonadas siguientes: norbornilmetano, ciclohexilmethano, diciclohexilmetano, diciclohexilpropano, di(metilciclohexil) y di(metilciclohexil)propano.

Cuando el diácido es aromático, se elige preferentemente entre el ácido tereftálico (denominado T), isoftálico (denominado I) y los diácidos naftalénicos

Las poliamidas pueden ser cristalinas o amorfas y transparentes.

30 Preferentemente, las poliamidas según la invención se eligen entre las poliamidas alifáticas, más particularmente aquellas cuya longitud de cadena de restos va de 4 a 18, más particularmente de 4 a 12. Más preferentemente, las poliamidas según la invención se eligen entre las PA6, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.6, PA8, PA4, PA4.6, PA10.10, PA6.10, PA10.12 y una mezcla de estos polímeros. Preferentemente, la poliamida es una PA12.

35 Según otro modo de realización preferido del procedimiento según la invención, el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención es una poliamida-imida, siendo entonces las funciones con hidrógeno lábil funciones amida.

La poliamida-imida comercializada con la denominación Torlon® por la sociedad Solvay es apropiada.

Diámetro medio

El polímero según la invención se presenta en forma de partícula, pudiendo ser de forma esférica, pseudoesférica o angulosa. Generalmente, la granulometría de la partícula es función del procedimiento de fabricación de ésta.

40 El diámetro medio de la partícula medido según la norma ISO 13319 puede ir de 1 a 200 µm, particularmente está comprendido entre 1 y 200 µm, yendo preferentemente de 1 a 150 µm, y más particularmente está comprendido entre 1 y 150 µm.

Ventajosamente, el diámetro medio de la partícula va de 1 a 100 µm, preferentemente de 5 a 100 µm, más particularmente de 5 a 60 µm, y todavía más particularmente de 5 a 20 µm.

45 Preferentemente, el polímero en forma de partícula utilizado pertenece a la gama Orgasol® comercializado por Arkema France.

Agente de reticulación

El agente de reticulación según la presente invención comprende al menos dos funciones capaces de reaccionar con una función con hidrógeno lábil del polímero.

50 En otras palabras, el agente de reticulación comprende al menos dos funciones electrófilas, capaces de reaccionar

con una función con hidrógeno lábil, es decir nucleófila, del polímero.

El agente de reticulación polifuncional según la invención permite así formar "puentes" entre las diferentes cadenas macromoleculares del polímero, que se forman necesariamente mediante enlaces covalentes.

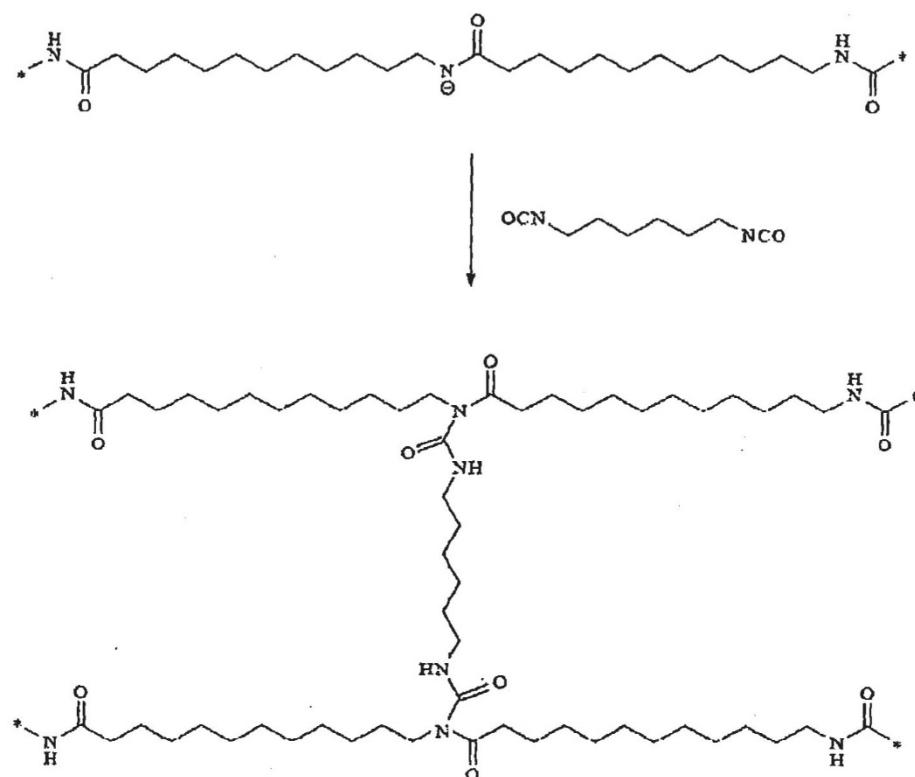
Los agentes de reticulación que comprenden al menos 2 funciones susceptibles de reaccionar con las funciones del polímero son preferentemente compuestos que portan funciones isocianato, carbodiimida, epoxi, acil-lactama, oxazolina y sus isómeros, oxazina y sus isómeros o PCl₃.

Preferentemente, los agentes de reticulación presentan funciones isocianato, son poliisocianatos.

Como agente de reticulación polifuncional particularmente preferido según la invención se puede citar principalmente el diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, el 1,5-diisocianato de naftaleno, el 4,4'-diisocianato de difenilmetano, el 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano, el 2,4-diisocianato de tolueno y los diisocianato de alquíleno y más preferentemente el diisocianato de hexametileno (denominado HMDI).

A modo de ejemplo, el esquema (I) siguiente ilustra una reacción de reticulación entre una cadena de poliamida y un agente de reticulación polifuncional, en este caso el diisocianato de hexametileno.

Una etapa de catálisis ha llevado a la formación de un amidato, proveniente de una de las funciones con hidrógeno lábil del polímero.



Esquema (I)

Según un modo de realización del procedimiento según la invención de los polímeros que tienen una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención pueden ser los polímeros ya reticulados, pero que comprenden aún funciones con hidrógeno lábil, aptas para reaccionar con un agente de reticulación, idéntico o diferente del agente de reticulación ya utilizado.

La elección del agente de reticulación puede así influir en las propiedades fisicoquímicas del material final buscado.

El agente de reticulación utilizado en el procedimiento según la invención puede tener un contenido de 0,1 a 15% en moles, preferentemente de 0,5 a 10% en moles, con respecto al número de moles total de los monómeros que constituyen el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención.

Etapa de adición

La etapa de adición del agente de reticulación sobre el polvo de polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención se puede hacer de la manera siguiente:

(1) bien impregnando el agente de reticulación directamente sobre las partículas, si este es líquido o está en el seno de un disolvente, después de calentar con el fin de iniciar la reacción;

(2) o bien poniendo en dispersión sólido/líquido el polvo de polímero en un disolvente del agente de reticulación después de añadirle el agente de reticulación a la temperatura de reacción con el fin de iniciar la reacción de reticulación

El experto en la técnica es capaz de elegir el disolvente apropiado para el agente de reticulación. Se pueden citar principalmente, por ejemplo, los cortes de hidrocarburos parafínicos para el HMDI.

Preferentemente, el procedimiento según la invención no utiliza ni conduce a un látex.

La reacción debe tener lugar a una temperatura inferior a la fusión del polímero, de forma que el polvo no se aglomere.

10 *Etapa de formación de las especies reactivas*

Puede que sea necesaria una etapa previa de formación de especies reactivas del polímero. Con el fin de generar la especie reactiva, es decir nucleófila, es posible utilizar una base suficientemente fuerte para arrancar los hidrógenos lábiles del polímero.

Estas bases se pueden elegir entre el hidruro de sodio, el hidruro de potasio, el sodio, el metilato y/o el etilato de sodio.

15 La cantidad de base puede variar en generar de 0,1 a 3 moles por 100 moles de polímero y preferentemente está comprendida entre 0,1 y 3 moles por 100 moles de polímero.

Este procedimiento de reticulación en superficie de partícula de polímero conduce a partículas de polímero parcialmente reticulado. En efecto, la partícula de polímero va a comprender una o varias zonas de polímero reticulado, según el contenido en agente de reticulación utilizado durante el procedimiento.

20 Más precisamente, la zona de polímero reticulado es una capa más o menos espesa, según el contenido en agente de reticulación introducido y la duración de la reacción de reticulación, que se sitúa sobre la superficie de la partícula, es decir sobre un núcleo de polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil según la invención. La capa es entonces un gradiente de composición en polímero reticulado cada vez más concentrada en nudos de reticulación al alejarse del núcleo.

25 Según un modo de realización del procedimiento según la invención, el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil es poliamida y el agente de reticulación es un poliisocianato. El procedimiento lleva entonces a un polvo de estructura núcleo-corteza que tiene un núcleo de poliamida y una corteza de poliamida-imida cada vez más concentrada en funciones imida al alejarse del núcleo.

30 Según otro modo de realización del procedimiento según la invención, el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil es poliamida-imida y el agente de reticulación es un poliisocianato. El procedimiento lleva entonces a un polvo de estructura núcleo-corteza que tiene un núcleo de poliamida-imida y una corteza de poliamida-imida cada vez más concentrada en funciones imida al alejarse del núcleo.

35 La ventaja que presenta este procedimiento es que permite controlar el espesor de la capa de polímero reticulado así como la naturaleza de los "puentes" entre las cadenas macromoleculares por medio de la naturaleza del agente de reticulación.

Procedimiento de polimerización

El procedimiento de reticulación según la invención se puede realizar sobre polvos de polímero, como producto "terminado". Igualmente se puede incorporar a un procedimiento de polimerización.

40 Cuando el polímero según la invención es una poliamida, puede constituir, por ejemplo, una de las etapas finales del procedimiento de policondensación o bien de un procedimiento de polimerización aniónica.

La invención tiene igualmente como objetivo un procedimiento de polimerización de un polímero en forma de polvo que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- una etapa de polimerización,
- una etapa de reticulación, tal como se ha definido anteriormente, del polímero en forma de polvo obtenido en la etapa precedente, y
- una etapa eventual de neutralización del medio de reacción.

Preferentemente, la etapa de polimerización es una etapa de polimerización aniónica en disolución en un disolvente, en presencia de un catalizador y de un activador.

Preferentemente, el polvo es un polvo de poliamida. Más particularmente, el procedimiento tiene como objetivo la polimerización de una amida, tal como la polimerización de la lactama 6, de la lactama 12 o de su mezcla. La polimerización se realiza en presencia de un catalizador y de un activador.

Al tratarse de la polimerización aniónica que se realiza para la obtención de las partículas de PA, esta se realiza en un disolvente.

El disolvente

El disolvente utilizado disuelve el monómero pero no las partículas de polímero que se forman durante la polimerización. Ejemplos de disolventes se dan en la patente EP192515. Ventajosamente el disolvente es un corte de hidrocarburos parafínicos cuyo intervalo de ebullición va de 120 a 170°C y ventajosamente está comprendido entre 120 y 170°C, preferentemente de 140 a 170°C, y ventajosamente está comprendido entre 140 y 170°C. El disolvente puede estar sobresaturado en el monómero a la temperatura de iniciación, es decir a la temperatura a la que se inicia la polimerización.

Igualmente es posible realizar la polimerización en un disolvente no sobresaturado en monómero. En este caso el medio de reacción contiene el monómero disuelto en el disolvente a una concentración alejada de la sobresaturación a la temperatura de iniciación.

El catalizador

Se elige un catalizador entre los catalizadores habituales de la polimerización aniónica de las lactamas. Se trata de una base suficientemente fuerte para llegar en el caso de una lactama a un lactamato después de reacción con la lactama. Se puede considerar una combinación de varios catalizadores. Como ejemplos no limitativos se pueden citar el hidruro de sodio, el hidruro de potasio, el sodio, el metilato y/o el etilato de sodio. La cantidad de catalizador(es) introducida puede variar en general de 0,5 a 3 moles por 100 moles de monómero, y ventajosamente está comprendida entre 0,5 y 3 moles por 100 moles de monómero.

El activador

Igualmente se añade un activador cuyo papel es el de provocar y/o acelerar la polimerización. El activador se elige entre las lactamas-N-carboxianilidas, los (mono)isocianatos, los poliisocianatos, las carbodiimidas, las cianamidas, las acil-lactamas y los carbamatos de acilo, las triazinas, las ureas, las imidas N-sustituidas, los ésteres y el tricloruro de fósforo. También puede tratarse eventualmente de una mezcla de varios activadores. El activador puede también eventualmente estar formado *in situ*, por ejemplo, por reacción de un isocianato de alquilo con la lactama para dar una acil-lactama. La relación molar catalizador/activador va de 0,2 a 2, ventajosamente está comprendida entre 0,2 y 2, preferentemente de 0,8 a 1,2, ventajosamente está comprendida entre 0,8 y 1,2.

En el medio de reacción se puede añadir cualquier tipo de cargas (pigmentos, colorantes, negro de carbono, nanotubos de carbono, ...) o aditivos (antioxidantes, anti-UV, plastificantes, ...) con la condición de que todos estos compuestos estén bien secos y sean inertes frente al medio de reacción.

La polimerización

La polimerización aniónica se realiza en continuo o bien preferentemente en discontinuo (en lotes). En discontinuo se introduce el disolvente, después simultánea o sucesivamente, el o los monómeros, el catalizador y el activador. Se recomienda introducir en primer lugar el disolvente y el o los monómeros y después eliminar cualquier traza de agua, por ejemplo mediante una destilación azeotrópica, después añadir el catalizador una vez que el medio está anhidro. Puede ser ventajoso, para evitar la ganancia de masa o la pérdida del control de la polimerización, introducir el activador no de una sola vez sino mediante incrementos o bien a una velocidad de introducción dada. Se opera a presión atmosférica o bien a una presión ligeramente superior (presión parcial del disolvente caliente) y a una temperatura que va de 20°C a la temperatura de ebullición del disolvente.

La temperatura de iniciación y de polimerización de las lactamas va en general de 70 a 150°C, ventajosamente está comprendida entre 70 y 150°C, preferentemente de 80 a 130°C, ventajosamente está comprendida entre 80 y 130 y ventajosamente es <120°C y >90°C.

A continuación interviene la reacción de reticulación por adición del agente de reticulación tal como se ha definido anteriormente.

La polimerización finaliza por último por una etapa de neutralización.

Partículas de polvo

Las partículas de polvo según la invención se obtienen mediante el procedimiento de reticulación descrito anteriormente. Las partículas según la invención son igualmente susceptibles de ser obtenidas por el procedimiento de reticulación descrito anteriormente.

La partícula de polvo de polímero según la invención comprende:

- una o varias zonas constituidas por el polímero que presenta una o varias funciones con hidrógeno lábil, tal como se ha definido anteriormente, y
- una o varias zonas que comprenden dicho polímero reticulado por el agente de reticulación tal como se ha definido anteriormente.

Preferentemente, la partícula de polvo comprende:

- un núcleo constituido por un polímero que presenta una o varias funciones con hidrógeno lábil, tal como se ha definido anteriormente y
- una capa, dispuesta sobre dicho núcleo, que comprende dicho polímero reticulado por el agente de reticulación tal como se ha definido anteriormente.

La capa de polímero reticulado es un gradiente de composición en polímero reticulado cada vez más concentrado en nudos de reticulación al alejarse del núcleo.

Según un primer modo de realización, la capa de polímero reticulado puede ser una capa externa destinada a estar en contacto con el aire. La partícula según este modo de realización tiene entonces una estructura de núcleo-corteza.

15 Según un segundo modo de realización, la capa de polímero reticulado puede constituir una capa intermedia, destinada a ser intercalada en el seno de una estructura multicapas. La capa reticulada se puede situar entre 2 capas de polímero eventualmente reticulado.

Según un tercer modo de realización la partícula puede comprender varias capas de polímero reticulado por agentes de reticulación diferentes.

20 La forma de las partículas según la invención es función de la forma de las partículas del polímero inicial que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil.

El espesor de la capa de polímero reticulado será función de la cantidad de agente de reticulación introducido en el transcurso del procedimiento de reticulación y de la duración de la etapa de reticulación.

25 La granulometría de la partícula según la invención es función de la granulometría de la partícula de polímero inicial que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil.

La ventaja del procedimiento de reticulación según la invención es que conserva la dispersión granulométrica del polvo que es el reactivo inicial, es decir el tamaño medio y la distribución estrecha. Además, al fundir, las partículas del polvo según la invención conservan la forma de la partícula inicial.

30 Esta propiedad es muy buscada, principalmente en el campo de los materiales compuestos. Es necesario tener el máximo de partículas alrededor del objetivo, y muy pocas, incluso ninguna, partículas grandes, con el fin que puedan cumplir su papel de espaciador entre las láminas de fibras de carbono en los materiales compuestos. Además, la porosidad de la superficie del polvo inicial permanece sin cambios. Cuando el polímero inicial es cristalino, se ha observado que la cristalinidad se conserva igualmente.

35 El polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil y el agente de reticulación son tales como se han descrito anteriormente para el procedimiento de reticulación.

Según un modo de realización particular de la invención, el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil es poliamida y el agente reticulante es un poliisocianato, la partícula de estructura núcleo-corteza tendrá un núcleo de poliamida y una corteza de poliamida-imida cada vez más concentrada en funciones imida al alejarse del núcleo.

40 Según un modo de realización preferido, el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lábil pertenecen a la gama del producto Orgasol® y el agente de reticulación es un poliisocianato.

Formulación

La invención se refiere igualmente a una composición que comprende el polvo tal como se ha definido anteriormente. Preferentemente, la composición es termoendurecible.

45 El polvo obtenido se puede utilizar tal como se introduce en una composición del tipo anhidro o en forma de una emulsión de aceite en agua (o/w) o de agua en aceite (w/o).

Preferentemente, la composición según la invención comprende un polvo tal como se ha definido anteriormente.

Cuando la composición se utiliza en el campo cosmético, comprende un medio cosméticamente aceptable, que puede ser agua, uno o varios alcoholes y su mezcla.

Utilización

La invención se refiere a la utilización del polvo tal como se ha definido anteriormente, principalmente como carga o refuerzo, en materiales compuestos, en adhesivos estructurales, en revestimientos de sustratos, principalmente a base de pintura en polvo o líquida que pueden ser aplicados sobre sustratos metálicos, plásticos, madera, vidrio, papel, caucho y en papeles de transferencia.

- 5 La invención se refiere igualmente a la utilización del polvo tal como se ha definido anteriormente para fabricar objetos por aglomeración de polvos por fusión provocada por una radiación elegida entre un rayo láser, una radiación infrarroja o una radiación UV.

- 10 La invención se refiere, por último, a la utilización del polvo tal como se ha definido anteriormente como aditivo en composiciones cosméticas.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención sin presentar, sin embargo, un carácter limitante.

Ejemplos

Las características fisicoquímicas de los polvos ilustrativos han sido evaluadas según los métodos siguientes.

Medida del diámetro medio:

- 15 La medida del diámetro medio de las partículas de los polvos ilustrativos se realiza según la norma ISO 13319.

Medida de las características térmicas:

El análisis de los polvos se hace según la norma ISO 11357-3 “*Plastics: Differential scanning calorimetry (DSC) Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”.

Medida de la entalpía de fusión:

- 20 La entalpía de fusión es directamente proporcional a las tasas de cristalinidad del polímero. Una comparación entre la entalpía de fusión entre 2 productos permite por lo tanto comparar sus tasas de cristalinidad.

La entalpía de fusión se mide por DSC según la norma ISO 11357-3.

Ensayo de solubilidad:

- 25 La solubilidad se mide introduciendo 1 g de polvo por litro de hexafluoroisopropanol. Estas mezclas se mantienen 24 horas a temperatura ambiente con el fin de disolver las cadenas de los polímeros no reticuladas.

Estas disoluciones se filtran a continuación para eliminar la parte insoluble, después se analiza por SEC por medio de un dispositivo Waters Alliance 2695. Se usa un detector Waters 2414 RID. A continuación se mide el coeficiente de respuesta refractométrica K(RI).

1.- Síntesis de un polvo de poliamida 12 reticulado

- 30 Se introducen en el reactor mantenido en atmósfera de nitrógeno 2.800 mL de disolvente, después sucesivamente 899 g de lactama 12, 14,4 g de EBS (bis-estearamida de etileno) y 73,0 g de Orgasol® 2002 UD NAT 1 (polvo de PA12). Después de iniciar la agitación a 300 rpm, se calienta progresivamente hasta 110°C, después se destilan a vacío 280 mL de disolvente con el fin de arrastrar por azeotropía cualquier traza de agua que pudiera estar presente.

- 35 Después de volver a presión atmosférica, se introducen a continuación rápidamente en atmósfera de nitrógeno el catalizador aniónico: 2,2 g de hidruro de sodio de 60% de pureza en aceite y se aumenta la agitación a 700 rpm, en atmósfera de nitrógeno a 105°C.

- A continuación, se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Mediante una bomba de dosificación, se realiza una inyección continua en el medio de reacción del activador elegido, a saber isocianato de esteario (38,3 g lleno hasta 153,0 g con disolvente) según el programa siguiente: 51 g/h durante 3 horas y después la temperatura se eleva a 120°C durante 2 horas.

La etapa de reticulación en superficie del polvo obtenido se realiza como se indica a continuación. A 120°C con agitación se añade al medio de reacción durante 3 horas una disolución de diisocianato de hexametileno: 5% molar de HMDI con respecto a la lactama 12, después se dejan 2 horas suplementarias con el fin de que todas las reacciones finalicen.

- 45 El polvo se filtra a continuación y se seca con el fin de ser neutralizado mediante una disolución acuosa de H₃PO₄. Después el polvo neutralizado se seca de nuevo.

Con el fin de verificar la eficacia de la reticulación, el polvo se sumerge en m-cresol a 90°C, aparecen partículas

insolubles que caracterizan la buena reticulación de la poliamida (en el caso del Orgasol 2002 D Nat1 no aparecen insolubles).

Evaluación del polvo:

Se han comparado dos tipos de polvo:

- 5 - un polvo comercial de denominación Orgasol® 1002 D Nat1, no reticulado; este polvo constituye el polvo comparativo A. Corresponde a un polvo preparado según el procedimiento descrito precedentemente, pero sin la etapa de reticulación,
- el polvo según la invención, denominado B, que se obtiene a partir del procedimiento según el ejemplo 1.

Ensayo de solubilidad:

- 10 Se mide el coeficiente de respuesta refractométrica K(RI). El K(RI) es directamente proporcional a la concentración de PA12 en HFIP. Se mide un coeficiente de 201 para el Orgasol® 2002 D Nat1, y un coeficiente de 45 para el polvo según la invención.

Los resultados figuran en la tabla 1 siguiente:

	Polvo comparativo (L12) A	Polvo según la invención (L12) B
Diámetro medio (μm)	19,0	19,0
Temperatura de fusión (°C)	180	183
Entalpía de fusión (J/g)	113	108
Solubilidad en HFIP (%)	100	23

Tabla 1

- 15 Estos resultados evidencian el hecho que se conserva la granulometría del polvo inicial.

El ensayo de la entalpía de fusión muestra que la reticulación del polvo no modifica en nada la cristalinidad del material.

Los resultados relativos a la solubilidad de los polvos muestran que la reticulación del polvo ha tenido lugar. Además, este ensayo evidencia la resistencia a los disolventes del polvo B según la invención.

2.- Síntesis de un polvo de PA6 reticulado

- 20 Se introducen en el reactor mantenido en atmósfera de nitrógeno 2.452 mL de disolvente, después sucesivamente 919,3 g de lactama 6 (caprolactama), 4,7 g de EBS (bis-estearamida de etileno) y 10,5 g de Aerosyl® R972. Después de iniciar la agitación a 300 rpm, se calienta progresivamente hasta 110°C, después se destilan a vacío 294 mL de disolvente con el fin de arrastrar por azeotropía cualquier traza de agua que pudiera estar presente.

- 25 Después de volver a presión atmosférica, se introducen a continuación rápidamente en atmósfera de nitrógeno el catalizador aniónico: 6,3 g de hidruro de sodio de 60% de pureza en aceite y se aumenta la agitación a 900 rpm, en atmósfera de nitrógeno a 105°C. A continuación, se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Mediante una bomba de dosificación, se realiza una inyección continua en el medio de reacción del activador elegido, a saber isocianato de estearilo (27,3 g lleno hasta 147,1 g con disolvente) según el programa siguiente: 49 g/h durante 3 horas y después la reacción se desarrolla durante 2 horas suplementarias a 120°C.

- 30 La etapa de reticulación en superficie del polvo obtenido se realiza como se indica a continuación. A 120°C con agitación se añade al medio de reacción durante 3 horas una disolución de diisocianato de hexametileno: 5% molar de HMDI con respecto a la lactama 6, después se dejan 2 horas suplementarias con el fin de consumir todas las funciones reactivas.

- 35 El polvo se filtra a continuación y se seca con el fin de ser neutralizado mediante una disolución acuosa de H_3PO_4 . Después el polvo neutralizado se seca de nuevo.

Evaluación del polvo:

Se han comparado dos tipos de polvo:

- 40 - un polvo comercial de denominación Orgasol® 2002 D Nat1, no reticulado; este polvo constituye el polvo comparativo C. Corresponde a un polvo preparado según el procedimiento descrito precedentemente, pero sin la etapa de reticulación,
- el polvo según la invención, denominado D, que se obtiene a partir del procedimiento según el ejemplo 2.

Ensayo de solubilidad:

Se sumergen los polvos en m-cresol a 90°C. Aparecen partículas insolubles que caracterizan la buena reticulación de la poliamida D. En el caso del polvo comparativo C no aparece insoluble.

- 5 Se mide el coeficiente de respuesta refractométrica K(RI). El K(RI) es directamente proporcional a la concentración de PA6 en HFIP. Se mide un coeficiente de 209 para el polvo comparativo C y un coeficiente de 82 para el polvo D según la invención.

Los resultados figuran en la tabla 2 siguiente:

	Polvo comparativo (PA6) C	Polvo según la invención (PA6) D
Diámetro medio (μm)	20,9	20,9
Temperatura de fusión (°C)	210	205
Entalpía de fusión (J/g)	116	109
Solubilidad en HFIP (%)	100	38

Tabla 2

3.- Síntesis de un polvo de poliamida-imida reticulado10 *Síntesis de la poliamida:*

Se introducen en el reactor mantenido en atmósfera de nitrógeno 2.800 mL de disolvente, después sucesivamente 919,3 g de lactama 12 (lauril-lactama), 14,7 g de EBS (bis-estearamida de etileno) y 1,84 g de Sipernat® 320DS. Despues de iniciar la agitación a 300 rpm, se calienta progresivamente hasta 110°C, después se destilan a vacío 280 mL de disolvente con el fin de arrastrar por azeotropía cualquier traza de agua que pudiera estar presente.

- 15 Después de volver a presión atmosférica, se introducen a continuación rápidamente en atmósfera de nitrógeno el catalizador aniónico: 2,36 g de hidruro de sodio de 60% de pureza en aceite y se aumenta la agitación a 800 rpm, en atmósfera de nitrógeno a 105°C. A continuación, se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Mediante una bomba de dosificación, se realiza una inyección continua en el medio de reacción del activador elegido, a saber isocianato de estearilo (27,3 g lleno hasta 147,1 g con disolvente) según el programa siguiente: 49 g/h durante 3 horas y después la temperatura se eleva a 120°C durante 2 horas.

Síntesis de la poliamida-imida:

- 25 La obtención de un polvo de poliamida-imida se realiza como se indica a continuación. A 120°C con agitación se añade al medio de reacción durante 3 horas una disolución de metilenbis(isocianato de ciclohexilo): 0,1% molar de H12MDI con respecto a la lactama 12, después se dejan 2 horas suplementarias con el fin de consumir todas las funciones del agente reticulante. Se obtiene entonces un polvo de poliamida-imida completamente soluble en el m-cresol a 90°C que constituye el polvo comparativo E.

Reticulación de la poliamida-imida:

- 30 La etapa de reticulación en superficie del polvo obtenido se realiza como se indica a continuación. A 120°C con agitación se añade al medio de reacción durante 3 horas una disolución de diisocianato de hexametileno: 4,9% molar de HMDI con respecto a la lactama 12, después se dejan 2 horas suplementarias con el fin de consumir todas las funciones reactivas.

El polvo se filtra a continuación y se seca con el fin de ser neutralizado mediante una disolución acuosa de H_3PO_4 . Despues el polvo neutralizado se seca de nuevo.

Evaluación del polvo:

- 35 Se han comparado dos tipos de polvo:

- un polvo comparativo E, obtenido por la síntesis de la poliamida-imida descrita anteriormente,
- el polvo según la invención, denominado F, que se obtiene a partir del procedimiento según el ejemplo 3.

Ensayo de solubilidad:

- 40 Se sumergen los polvos en m-cresol a 90°C. Aparecen partículas insolubles que caracterizan la buena reticulación de la poliamida-imida F.

ES 2 747 800 T3

Los resultados figuran en la tabla 3 siguiente:

	Polvo comparativo (PAI) E	Polvo según la invención (PAI) F
Diámetro medio (μm)	49,4	49,4
Temperatura de fusión (°C)	178	177
Entalpía de fusión (J/g)	110	106
Solubilidad en HFIP (%)	100	30

Tabla 3

Estos ejemplos demuestran que, cualquiera que sea el tipo de polímero utilizado, se conservan la granulometría del polvo inicial y la cristalinidad del material.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de reticulación en superficie de un polímero, en forma de partícula, que posee una o varias funciones con hidrógeno lóbil, eligiéndose dicho polímero entre los polímeros que comprenden una o varias funciones amida, los poliuretanos, las poliaminas y una mezcla de estos polímeros, que comprende una etapa que utiliza un agente de reticulación que comprende al menos 2 funciones susceptibles de reaccionar con las funciones con hidrógeno lóbil del polímero, realizándose el procedimiento de reticulación a una temperatura inferior al punto de fusión del polímero.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los polímeros se eligen entre las poliamidas, las poliamidas-imidas y su mezcla, preferentemente los polímeros son poliamidas.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que las poliamidas se eligen entre las PA6, PA11, PA12, PA6/12, PA6.12, PA6.10, PA10.10, PA10.12, PA6.6, PA8, PA4, PA4.6; y una mezcla de estos polímeros.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que la poliamida es la PA12.
- 15 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las partículas de polímero presentan un diámetro medio que va de 1 a 200 µm, particularmente está comprendido entre 1 y 200 µm, preferentemente que va de 1 a 150 µm, y más particularmente está comprendido entre 1 y 150 µm.
- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente de reticulación se elige entre los compuestos que llevan funciones isocianato, carbodiimidas, epoxi, acil-lactama, oxazolina y sus isómeros, oxazina y sus isómeros o PCl₃.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que el agente de reticulación es un poliisocianato.
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el agente de reticulación está en un contenido de 0,1 a 15% en moles, preferentemente de 0,5 a 10% en moles, con respecto al número de moles total de los monómeros que constituyen el polímero que tiene una o varias funciones con hidrógeno lóbil.
- 9.- Procedimiento de polimerización de polímeros que comprende las etapas sucesivas siguientes:
- 25 - una etapa de polimerización,
- una etapa de reticulación, tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, del polímero en forma de polvo obtenido en la etapa precedente, y
- una etapa eventual de neutralización del medio de reacción.
- 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la etapa de polimerización es una etapa de polimerización aniónica en disolución en un disolvente, en presencia de un catalizador y de un activador.
- 30 11.- Partícula de polvo de polímero, que comprende:
- una o varias zonas constituidas por el polímero que posee una o varias funciones con hidrógeno lóbil, tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 5, y
- una o varias zonas que comprenden dicho polímero reticulado por el agente de reticulación tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 y 6 a 8.
- 35 12.- Partícula según la reivindicación 11, caracterizado por que comprende:
- un núcleo constituido por el polímero que posee una o varias funciones con hidrógeno lóbil, tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 a 5, y
- una capa que comprende dicho polímero reticulado por el agente de reticulación tal como se ha definido en las reivindicaciones 1 y 6 a 8.
- 40 13.- Composición que comprende la partícula de polvo definida en las reivindicaciones 11 ó 12.
- 14.- Utilización de la partícula de polvo, tal como se ha definido en las reivindicaciones 11 ó 12, en materiales compuestos, en adhesivos estructurales, en revestimientos de sustrato y en papeles de transferencia.
- 45 15.- Utilización de la partícula de polvo, tal como se ha definido en las reivindicaciones 11 ó 12, para fabricar objetos por aglomeración de polvos por fusión provocada por una radiación elegida entre un rayo láser, una radiación infrarroja o una radiación UV.
- 16.- Utilización de la partícula de polvo, tal como se ha definido en las reivindicaciones 11 ó 12, como aditivo en composiciones cosméticas.