



PI04118359
PI04118359

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0411835-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0411835-9

(22) Data do Depósito: 22/06/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 06/01/2005

(51) Classificação Internacional: C08G 69/28; C08J 3/12

(30) Prioridade Unionista: 26/06/2003 FR 0307719

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS À BASE DE POLIAMIDA

(73) Titular: RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES, Empresa Francesa. Endereço: Avenue Ramboz B.P. 33 - F-69192 Saint-Fons, França (FR).

(72) Inventor: MATTHIEU HELFT; ERIC ROCHE

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 30/06/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 30 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS À BASE DE POLIAMIDA”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação
5 de partículas esféricas à base de poliamida de diâmetro médio inferior a 1 mm,
de preferência, inferior a 100 μm . O processo da presente invenção
compreende mais particularmente uma etapa de dispersão dos monômeros em
um líquido inerte, e uma etapa de polimerização dos monômeros.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

10 A poliamida em forma de pó, ou seja, em forma de partículas
esféricas de diâmetro geralmente inferior a 1 mm, de preferência, inferior a 100
 μm apresenta um interesse para diversas aplicações. De fato, pós de poliamida
são utilizados em particular como aditivo nas pinturas, por exemplo, nas
pinturas para revestimento de pisos de salas de esporte que apresentam
15 propriedades antiderrapantes. Os pós de poliamida são também introduzidos
em produtos cosméticos, tais como cremes solares, cuidados do corpo ou do
rosto e demaquilantes. Eles são também utilizados no campo das tintas e dos
papéis.

Diferentes processos de obtenção de pós de poliamida são
20 conhecidos pelo técnico no assunto.

Pós de poliamida podem ser obtidos, por exemplo, por trituração ou
criotrituração de granulados de poliamida de diâmetro médio inicial da ordem de
3 mm. Todavia, essas transformações mecânicas por redução de tamanho
levam muitas vezes a partículas de forma irregular e de tamanho raramente
25 inferior a 100 μm . A distribuição de tamanho dessas partículas é muitas vezes
ampla e dificilmente elas podem ser realizadas em escala industrial.

É também conhecido preparar pós de poliamida por dissolução da
poliamida em um solvente, seguida de reprecipitação. Como os solventes da

poliamida são muito corrosivos e voláteis, as condições de segurança são rigorosas e esse processo não pode ser realizado em escala industrial.

Existem outros processos, nos quais os pós de poliamida são preparados *in situ* durante a polimerização dos monômeros da poliamida.

5 Por exemplo, é prática conhecida a obtenção de pós de poliamida por polimerização aniônica de lactamas em solução. A polimerização é realizada na presença dos monômeros, de um solvente dos monômeros, de um iniciador, de um catalisador, de um ativador e a polimerização é realizada sob agitação a uma temperatura próxima de 110°C. Esse processo é específico das
10 poliamidas obtidas a partir de monômeros de tipo lactamas. Ele é pouco flexível e não permite diversificar a natureza dos pós de poliamida em função das propriedades finais desejadas do pó, fazendo-se variar a natureza dos monômeros, por exemplo. É também possível se obter pós de copoliestearamida por polimerização aniônica de lactamas e de lactonas.
15 Esses processos por via de polimerização aniônica são difíceis de se controlar, devido à grande reatividade, em particular, da via aniônica.

Costuma-se também preparar dispersões estáveis de poliamida por emulsão dos monômeros em um meio inerte no qual pelo menos um monômero e a poliamida formada são insolúveis, por meio de agentes
20 emulsificantes. O uso de agentes emulsificantes para preparar a dispersão pode apresentar um inconveniente se esses agentes estiverem ainda presentes no pó final, após separação do pó do meio. Além disso, não é fácil separar os agentes emulsificantes do pó. De fato, os agentes emulsificantes, por exemplo, copolímeros em bloco, podem apresentar uma certa afinidade
25 com a poliamida. Eles podem também ser eventualmente reativos com a poliamida e, portanto, ficar ligados no final com a poliamida.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção propõe um processo para a preparação de

partículas esféricas à base de poliamida, que não apresenta esses inconvenientes. Trata-se de um processo para a preparação de partículas esféricas à base de poliamida de diâmetro médio inferior a 1 mm, de preferência, inferior a 100 μm que compreende as seguintes etapas:

- 5 (a) realizar uma dispersão de um primeiro líquido que compreende monômeros da poliamida, em um segundo líquido inerte,
- (b) polimerizar os monômeros por policondensação e/ou poliadição por aquecimento do meio reacional e manutenção do aquecimento a uma temperatura inferior à temperatura de fusão da poliamida de grau de
- 10 polimerização desejado,
- (c) eventualmente descomprimir o meio reacional até atingir a pressão atmosférica,
- (d) eventualmente resfriar progressivamente o meio reacional,
- (e) recuperar as partículas esféricas à base de poliamida.

15 Esse processo utiliza, em particular, temperaturas moderadas, o que permite evitar eventuais degradações da poliamida, tais como reações de descarboxilação ou reações de ligação.

 Esse processo permite também obter partículas esféricas que apresentam uma distribuição de tamanho satisfatório.

20 Por “partícula esférica” entende-se uma partícula de forma essencialmente esférica.

 Por “dispersar” entende-se, por exemplo, emulsionar ou suspender.

 Por “meio reacional” entende-se, de acordo com a presente

25 invenção, o meio contido no reator. Trata-se, geralmente, do conjunto do primeiro líquido e do segundo líquido. Trata-se de um meio bifásico que compreende uma fase contínua formada pelo segundo líquido e uma fase dispersa formada pelo primeiro líquido.

Por “monômeros” entendem-se ainda oligômeros obtidos por polimerização dos monômeros.

Por “diâmetro médio” entende-se o valor no qual a distribuição do tamanho das partículas está centrada.

5 O processo da presente invenção é geralmente realizado em um reator, por exemplo, em um reator de forma cilíndrica vertical.

A etapa (a) é geralmente realizada sob agitação, por exemplo, sob agitação mecânica. Pode-se citar como exemplo de agitador que pode ser utilizado na presente invenção uma turbina Rushton de pás retas. Alguns
10 parâmetros referentes à agitação podem desempenhar um papel para a obtenção de uma dispersão estável e, portanto, para a obtenção de partículas que apresentem o diâmetro desejado. Esses parâmetros foram estudados, em particular, no artigo de Calabrese et al., “*Drop Breakup in Turbulent Stirred-Tank Contactors*”, *AIChE Journal*, 32, 657 (abril de 1986). Por exemplo, a
15 relação entre o diâmetro do módulo de agitação e o diâmetro do reator pode ser determinante. Ela está vantajosamente compreendida entre 0,2 e 0,6, de preferência, cerca de igual a 0,5. Outro parâmetro é o produto da velocidade de agitação pelo tempo de agitação, para a obtenção de uma dispersão estável. De preferência, esse produto é superior a 3800. A velocidade de agitação e o
20 tempo de agitação podem ser variáveis. A velocidade de agitação é adaptada, em particular, em função do diâmetro de partículas desejado. O tempo de agitação deve ser suficientemente longo para estabilizar mecanicamente a dispersão.

De acordo com um modo de realização particular do processo da
25 presente invenção, um fluxo de gás inerte é introduzido no topo do reator durante a etapa (a) e/ou (b). O gás inerte é vantajosamente escolhido entre o nitrogênio, os gases raros, os gases inertes, o ar enriquecido com nitrogênio, o dióxido de carbono e suas misturas.

As poliamidas da presente invenção são geralmente obtidas a partir de dois monômeros diferentes, ou a partir de um único monômero. A presente invenção aplica-se, por um lado, às poliamidas provenientes de dois monômeros diferentes, cuja poliamida mais importante é a poli-(hexametilenoadipamida). Evidentemente, essas poliamidas podem ser obtidas a partir de uma mistura de diácidos e de diaminas. Assim, no caso da poli-(hexametilenoadipamida), os monômeros principais são a hexametilenodiamina e o ácido adípico. Todavia, esses monômeros podem compreender até 25% em mols de outros monômeros de diaminas ou diácidos ou mesmo monômeros de aminoácidos ou lactamas. A presente invenção aplica-se, por outro lado, às poliamidas provenientes de um único monômero, cuja poliamida mais importante é a policaprolactama. Evidentemente, essas poliamidas podem ser obtidas a partir de uma mistura de lactamas e/ou aminoácidos. Assim, no caso da policaprolactama, o monômero principal é a caprolactama. Todavia, esses monômeros podem compreender até 25% em mols de outros monômeros aminoácidos ou lactamas ou mesmo monômeros de diaminas ou diácidos.

As poliamidas de tipo "AABB" provenientes de dois monômeros diferentes são geralmente fabricadas utilizando-se como matéria prima um sal obtido por mistura em quantidade estequiométrica, em geral em um solvente como a água de um diácido com uma diamina.

Assim, na fabricação da poli-(hexametilenoadipamida), o ácido adípico é misturado com hexametilenodiamina geralmente em água para se obter um adipato de hexametilenodiamina mais conhecido pelo nome de sal Nylon.

A solução de sal Nylon é eventualmente concentrada por evaporação parcial ou total da água.

As poliamidas de tipo "AB" provenientes de um único monômero são geralmente fabricadas utilizando-se como matéria prima uma lactama e/ou

um aminoácido, e uma pequena quantidade de água ou de outro iniciador. A proporção em peso da água está geralmente compreendida entre 1 e 30%.

Por "ácido", entendem-se os ácidos carboxílicos e seus derivados, tais como os anidridos de ácido, os cloretos de ácido, os ésteres, etc. Por

5 "amina", entendem-se as aminas e seus derivados.

Os monômeros da poliamida da presente invenção podem, portanto, ser lactamas, aminoácidos, diaminas ou diácidos, sal de Nylon, misturas desses diferentes compostos. Esses monômeros podem ser compostos lineares, aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou arilalifáticos. Outros
10 monômeros podem também ser adicionados, tais como compostos multifuncionais, ou seja, que apresentem pelo menos três funções ácido ou amina. Pode-se, citar a título de monômeros multifuncionais, os compostos que apresentam três funções ácido ou três funções amina e os compostos que compreendem duas funções ácido e uma função amina ou duas funções ácido
15 e uma função amina.

Os monômeros de lactamas ou aminoácidos podem, por exemplo, ser escolhidos entre a caprolactama, o ácido 6-amino-hexanóico; o ácido 5-amino-pentanóico, o ácido 7-amino-heptanóico. A lactama preferida é a caprolactama.

20 Os monômeros ácidos dicarboxílicos podem, por exemplo, ser escolhidos entre o ácido glurático, o ácido adípico, o ácido subérico, o ácido sebácico, o ácido dodecanodióico; o ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico ou 1,3-ciclohexano-dicarboxílico; o ácido 1,2-fenileno-diacético ou 1,3-fenileno-diacético; o ácido 1,2-diclohexano-diacético ou 1,3-diclohexano-diacético; o
25 ácido isoftálico; o ácido tereftálico; o 4,4'-oxibis-(ácido benzóico); o ácido 4,4'-benzofenona-dicarboxílico; o ácido 2,5-naftaleno-dicarboxílico; e o ácido *para-terc*-butil-isoftálico. Pode se tratar de ácido adípico que compreende subprodutos provenientes da fabricação de ácido adípico, por exemplo, uma

mistura de ácido adípico, de ácido glutárico e de ácido succínico. O ácido dicarboxílico preferido é o ácido adípico.

Os monômeros de diaminas podem, por exemplo, ser escolhidos entre a hexametenodiamina; a 2-metilpentametenodiamina; a 2-
5 metilhexametenodiamina, a 3-metilhexametenodiamina; a 2,5-
dimetilhexametenodiamina; a 2,2-dimetilpentametenodiamina; a 5-
metilnonanodiamina; a dodecametenodiamina; a 2,2,4 e a 2,4,4-
trimetilhexametenodiamina; a 2,2,7,7-tetrametiloctametenodiamina; a *meta*-
xililenodiamina; a paraxililenodiamina; o diaminodietilhexilmetano e as
10 diaminas alifáticas com C₂-C₁₆ que podem ser substituídas por um ou mais
grupos alquilas. A diamina preferida é a hexametenodiamina.

A poliamida da presente invenção pode também ser um polímero que compreende, além dos monômeros de tipo aminoácido, lactama, ácido carboxílico ou amina, outros monômeros de natureza diferente. Como exemplo
15 desses monômeros pode-se citar, por exemplo, álcoois, tais como dióis, diisocianatos, etc. Pode-se citar a título de exemplo de álcool, o glicol. A poliamida da presente invenção pode ser, por exemplo, uma copoliestearamida.

A poliamida da presente invenção é obtida por policondensação
20 e/ou poliadição. Quando a poliamida é obtida por policondensação, os elos entre os monômeros que formam o polímero implicam átomos diferentes dos átomos de carbono e um subproduto de baixo peso molecular - geralmente água - é co-gerado durante a reação de polimerização.

De acordo com um modo de realização particular do processo da
25 presente invenção, o primeiro líquido é constituído por monômeros da poliamida.

O primeiro líquido da etapa (a) pode compreender monômeros fundidos ou uma solução de monômeros em um solvente.

Quando o primeiro líquido compreender monômeros fundidos, ele pode ser obtido, por exemplo, por fusão de sal Nylon ou por fusão de caprolactama ou por fusão de uma mistura de monômeros. O primeiro líquido pode ser obtido antes de sua introdução no meio reacional ou diretamente no meio reacional. Assim, pode-se, por exemplo, introduzir monômeros na forma sólida no meio reacional e então fundir os monômeros no meio reacional.

Quando o primeiro líquido compreender uma solução de monômeros em um solvente, ele pode ser obtido por dissolução dos monômeros em um solvente, tal como a água ou o glicol. Por exemplo, o primeiro líquido pode ser uma solução de sal Nylon na água.

Quando o primeiro líquido compreender uma solução de monômeros em um solvente, a quantidade de monômeros é vantajosamente superior ou igual a 25% em peso no primeiro líquido.

O primeiro líquido pode conter, além dos monômeros da poliamida, aditivos como pigmentos, por exemplo, dióxido de titânio, cargas inorgânicas ou orgânicas em forma dividida. O tamanho elementar dos aditivos é, de preferência, inferior ao tamanho desejado das partículas esféricas de poliamida da presente invenção.

O primeiro líquido pode ser obtido por qualquer método conhecido pelo técnico no assunto.

O segundo líquido da presente invenção é inerte.

Por "inerte", entende-se inerte quimicamente, em particular, em relação à reação de polimerização dos monômeros.

O segundo líquido e o primeiro líquido são essencialmente imiscíveis.

Por "imiscível" entende-se, de preferência, uma solubilidade do segundo líquido no primeiro líquido inferior a 5% em peso. O limite de solubilidade é detectado por adição progressiva, sob agitação, do segundo

líquido no primeiro líquido, até a detecção de uma separação de fases dos dois líquidos.

O segundo líquido apresenta, de preferência, uma temperatura de ebulição elevada. De preferência, a temperatura de ebulição do segundo líquido é superior a 150°C à pressão atmosférica. A temperatura de ebulição do segundo líquido é, de preferência, superior à temperatura de polimerização da etapa (b).

Como segundo líquido apropriado para a realização da presente invenção podem-se citar os compostos hidrocarbonados. Esses compostos podem ser provenientes, por exemplo, de um corte de hidrocarbonetos alifáticos que possuem um número de átomos de carbono inferior ou igual a 20. O corte de hidrocarbonetos pode ser um produto líquido à pressão atmosférica, à temperatura de polimerização na fase dispersa. A polimerização na fase dispersa pode também ser vantajosamente efetuada em um corte de hidrocarbonetos gasoso, à pressão atmosférica, a uma temperatura superior a 150°C e mantido no estado líquido sob pressão durante a polimerização na fase dispersa.

De preferência, o segundo líquido é um hidrocarboneto alifático ou uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos. Pode-se citar como exemplo de hidrocarboneto alifático que pode ser utilizados na presente invenção o dodecano, o decano, etc. Um corte comercializado pela Shell Chemical sob a referência Shellsol® D100 pode ser, por exemplo, utilizado.

De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, o meio reacional é desprovido de agente de estabilização de dispersão ou de agente emulsificante conhecidos pelo técnico no assunto. De preferência, o meio reacional é desprovido de agente tensoativo.

O segundo líquido pode compreender os monômeros da poliamida da presente invenção, por exemplo, o segundo líquido pode

compreender monômeros na forma sólida dispersa no segundo líquido, destinado a formar a fase contínua da dispersão.

O segundo líquido pode ainda compreender aditivos, tais como descritos anteriormente para o primeiro líquido.

- 5 O primeiro líquido ou precursor do primeiro líquido - por exemplo, monômeros na forma sólida - é introduzido no segundo líquido ou inversamente por um método conhecido pelo técnico no assunto.

A temperatura do primeiro líquido durante essa introdução está, de preferência, compreendida entre 50 e 150°C.

- 10 A temperatura do segundo líquido durante essa introdução é, de preferência, idêntica com uma variação de 20°C à do primeiro líquido.

A razão entre o volume do primeiro líquido e o volume do segundo líquido utilizado é, de preferência, superior ou igual a 0,5, de preferência, superior ou igual a 0,75.

- 15 A temperatura durante a etapa (a) varia, em particular, em função da natureza dos monômeros, pelo fato do primeiro líquido ser constituído por monômeros fundidos ou por uma solução de monômeros em um solvente, etc. Vantajosamente, a temperatura durante a etapa (a) é constante durante toda a duração da etapa para assegurar uma boa estabilidade da dispersão. A
20 temperatura é escolhida de modo que o meio reacional seja mantido no estado líquido durante a etapa (a). De preferência, a temperatura durante a etapa (a) está compreendida entre 50 e 150°C.

- A pressão durante a etapa (a) é vantajosamente constante. Ela está, de preferência, compreendida entre 1×10^5 e 5×10^5 Pa (1 e 5 bar). Ela é
25 escolhida de tal modo que o meio reacional seja mantido no estado líquido durante a etapa (a). A pressão pode, em particular, ser escolhida em função da concentração e da solubilidade dos monômeros no solvente quando eles estão em solução em um solvente, da tensão de vapor dos monômeros fundidos

quando eles não estão em solução em um solvente.

A temperatura e a pressão durante a etapa (b) são escolhidas, em particular, em função da composição do primeiro líquido, e de tal maneira que a reação de polimerização entre os monômeros se produza. Quando a pressão
5 for superior à pressão atmosférica, ela é geralmente autógena, e regulada, se for o caso, se atingir um valor limiar, por exemplo igual a $1,5 \times 10^6$ Pa (15 bar). A temperatura durante a etapa (b) é inferior à temperatura de fusão da poliamida de grau de polimerização desejado.

Por exemplo, quando o primeiro líquido for uma solução de
10 monômeros em um solvente dos monômeros e quando o solvente for a água, a pressão durante a etapa (b) é geralmente superior à pressão atmosférica. De preferência, a pressão durante a etapa (b) está compreendida entre 1×10^5 e 2×10^6 Pa (1 e 20 bar).

A temperatura durante a etapa (b) é, de preferência, superior ou
15 igual a 150°C. A temperatura pode variar durante o progresso da reação, geralmente aumentando, mas deve sempre permanecer inferior à temperatura de fusão da poliamida de grau de polimerização desejado.

A poliamida final obtida apresenta, geralmente, um grau de polimerização médio compreendido entre 2 e 200. Vantajosamente, a poliamida
20 final é um oligômero de grau de polimerização médio compreendido entre 10 e 30.

A etapa (b) de polimerização pode ser realizada na presença de um catalisador da polimerização. O catalisador é, geralmente, introduzido no meio reacional com os monômeros, de preferência, antes de se realizar a
25 dispersão da etapa (a).

De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção que corresponde, em particular, ao caso em que o primeiro líquido é uma solução de monômeros em um solvente dos monômeros, um

azeótropo do segundo líquido, do solvente dos monômeros do primeiro líquido e do subproduto de policondensação, é destilado durante a etapa (b). Essa destilação permite, em particular, por eliminação do subproduto de policondensação, geralmente da água, favorecer a reação de policondensação.

- 5 A destilação é realizada por um método conhecido pelo técnico no assunto.

A etapa (b) é geralmente realizada sob agitação - como a etapa (a) - a fim de se conservar a dispersão realizada na etapa (a) no mesmo estado. Essa agitação favorece, em particular, a desgaseificação do subproduto de policondensação.

- 10 De preferência, a duração da etapa (b) está compreendida entre 10 e 60 minutos. Esse tempo varia, em particular, em função do grau de polimerização desejado da poliamida.

- De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção que corresponde, em particular, ao caso em que a pressão durante a etapa (b) é superior à pressão atmosférica, o processo compreende uma etapa (c) de descompressão até a pressão atmosférica, sendo que a temperatura durante a etapa (c) é inferior à temperatura de fusão da poliamida de grau de polimerização desejado. A temperatura durante essa etapa (c) é, de preferência, superior a 150°C. Essa etapa de descompressão é realizada por um método conhecido pelo técnico no assunto. A descompressão é, de preferência, progressiva a fim de se evitar a aglomeração das partículas esféricas de poliamida.
- 15
20

- O processo da presente invenção pode também compreender uma etapa de acabamento a fim de atingir o grau de polimerização desejado. O acabamento pode ser realizado à pressão atmosférica ou reduzida. A temperatura durante o acabamento é moderada e está compreendida, de preferência, entre 150 e 220°C. A temperatura durante essa etapa de acabamento é inferior à temperatura de fusão da poliamida de grau de
- 25

polimerização desejado.

De acordo com um modo de realização preferencial do processo da presente invenção, o processo compreende uma etapa (d) de resfriamento progressivo do meio reacional para evitar a aglomeração das partículas. Ele
5 pode ser realizado, por exemplo, por adições controladas de segundo líquido frio no meio reacional. A temperatura ao final da etapa (d) é, de preferência, inferior ou igual a 180°C. A etapa (d) é, de preferência, realizada sob agitação fraca para manter uma homogeneidade térmica.

De acordo com um modo de realização particular do processo da
10 presente invenção, a etapa (c) de descompressão e a etapa (d) de resfriamento são realizadas simultaneamente.

O processo da presente invenção compreende uma etapa (e) de recuperação das partículas esféricas de poliamida. A temperatura durante a etapa (e) está, de preferência, compreendida entre 50 e 180°C.

15 A etapa (e) é uma etapa durante a qual o produto da polimerização na fase dispersa em um meio líquido é isolado do meio de dispersão. O isolamento pode ser realizado por qualquer meio que permita separar de uma fase líquida, uma fase sólida em suspensão. O isolamento pode consistir, por exemplo, em uma filtração, uma decantação, uma
20 centrifugação. Se o meio de dispersão for um meio líquido constituído por um composto gasoso à pressão atmosférica liquefeito sob pressão, o isolamento pode ser efetuado por expansão do meio, por flashage por exemplo.

As partículas esféricas de poliamida recuperadas são, de preferência, lavadas em seguida durante uma etapa (f) do processo da
25 presente invenção. Essa etapa de lavagem permite, em particular, eliminar os eventuais resíduos de solvente contido inicialmente no primeiro líquido, resíduos que podem ser indesejáveis para certas aplicações das partículas finais.

As partículas são, de preferência, secas em seguida durante uma etapa (g) do processo da presente invenção.

De acordo com um modo de realização particular do processo da presente invenção, as partículas esféricas obtidas apresentam um diâmetro
5 médio inferior ou igual a 100 μm .

Vantajosamente, as partículas obtidas pelo processo da presente invenção apresentam um diâmetro médio inferior ou igual a 30 μm . De preferência, elas apresentam um diâmetro médio inferior ou igual a 10 μm e, de maior preferência, inferior ou igual a 5 μm . A distribuição de tamanho das
10 partículas é geralmente determinada por granulometria a laser, de acordo com um método conhecido pelo técnico no assunto.

De acordo com um modo de realização particular da presente invenção, as etapas (a) a (g) são sucessivas.

Mais detalhes ou vantagens da presente invenção aparecerão
15 mais claramente nos exemplos dados a seguir, que não constituem uma limitação da presente invenção.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

Em um reator R1, dissolvem-se 240 g de sal de Nylon seco em 1
20 litro de etilenoglicol a 100°C, sob varredura de nitrogênio.

Paralelamente, em um reator R2 introduz-se 1 litro de Shellsol D 100[®] comercializado pela Shell Chemicals, que é aquecido a 100°C, sob varredura de nitrogênio.

A solução do reator R1 é transferida para o reator R2: a mistura é
25 agitada com uma turbina Rushton completa e com 4 contra-pás retas durante 30 minutos a uma velocidade de 800 rpm, a 100°C, a fim de se realizar uma dispersão líquido-líquido.

A temperatura de referência do aquecimento do banho

termostatado que alimenta o reator R2 é levada a 220°C. A temperatura da dispersão sobe de 100°C para 183°C. Um refrigerante de tipo Dean-Stark permite então condensar os vapores provenientes do reator. A destilação sob pressão atmosférica é interrompida após 60 minutos. A mistura reacional do reator R2 é então resfriada adicionando-se progressivamente hidrocarboneto 5 frio com um funil de adição. O controle da temperatura da massa reacional é efetuado por pequenas adições de hidrocarboneto frio no reator R2. Esse modo de resfriamento permite evitar o espessamento das gotículas durante sua solidificação.

10 Quando a temperatura da mistura reacional do reator R2 atinge um valor de 160°C, a mistura é transferida para um reator R3. A fase densa decanta no fundo do reator. Essa fase densa é misturada a 1 litro de etanol em um béquero, filtrada, seca sob vácuo, com varredura de nitrogênio.

O pó branco fluido obtido compõe-se de partículas de polímero 15 que apresentam uma forma esférica ao microscópio eletrônico de varredura, um grau de polimerização médio em número igual a 13 e um diâmetro mediano de partícula medido por granulometria a laser igual a 11 µm.

EXEMPLO 2

Em um reator R1, dissolvem-se 470 g de sal de Nylon seco em 20 0,5 litro de água a 50°C, sob varredura de nitrogênio. A solução é levada para uma temperatura de 78°C a 50°C sob varredura de nitrogênio a exotermia da reação de salificação permite que a solução atinja uma temperatura de 78°C. Paralelamente, em um reator R4, introduz-se 1 litro de Shellsol D 100® comercializado pela Shell Chemicals, que é aquecido a 80°C, sob varredura de 25 nitrogênio.

A solução do reator R1 é transferida para o reator R4: a mistura é agitada com uma turbina Rushton completa e com 4 contra-pás retas durante 30 minutos a uma velocidade de 800 rpm, a 80°C, a fim de se realizar uma

dispersão líquido-líquido.

A temperatura de referência do circuito de aquecimento do reator R4 é levada progressivamente de 120 a 155°C, de modo a concentrar o sal de Nylon a cerca de 72%. Quando a temperatura da mistura reacional atingir
5 140°C, a temperatura de referência do circuito de aquecimento do reator 4 é levada a 240°C. Quando a pressão atingir o valor de $1,85 \times 10^6$ Pa (18,5 bar) absolutos, a temperatura de dito do circuito de aquecimento do reator R4 é levada progressivamente a 260°C. A abertura da válvula de destilação do reator R4 permite regular a pressão no interior da autoclave.

10 Quando a temperatura da mistura reacional atingir o valor de 250°C, a temperatura de referência do circuito de aquecimento do reator R4 é levada progressivamente de 260°C para 200°C. A pressão no reator é então progressivamente diminuída até a pressão atmosférica, de modo controlado. Nesse estágio, uma amostragem mostra que após resfriamento, lavagem e
15 secagem, as partículas apresentam uma morfologia esférica ao microscópio eletrônico de varredura, um grau de polimerização médio em número igual a 45 e um diâmetro mediano de partícula medido por granulometria a laser igual a 9 µm.

O grau de polimerização médio em número das partículas é então aumentado por policondensação em fase sólida no hidrocarboneto, em que a
20 temperatura é regulada a 190°C durante 1,5 horas. O conteúdo do reator R4 é então despejado no reator R3.

A temperatura atinge 125°C no reator R3 e a fase densa decanta no fundo do reator. Essa fase densa é misturada com 1,5 litros de etanol em um béquer, filtrada, seca sob vácuo, com varredura de nitrogênio.

25 O pó fluido de cor branca obtido compõe-se de partículas de polímero que apresentam uma forma esférica ao microscópio eletrônico de varredura, grupos reacionais aminas de 72 meq/kg e carboxílicos de 107 meq/kg, bem como um diâmetro mediano de partícula medido por

granulometria a laser igual a 10 μm .

Esse método permite, assim, a fabricação de pó de Poliamida 6,6 de morfologia e grau de polimerização médio em número (portanto, de funcionalidade residual) controlados em condições de processos, particularmente de temperatura, relativamente suaves em relação às condições habituais de policondensação da Poliamida 6,6 em meio fundido.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS À BASE DE POLIAMIDA, de diâmetro médio inferior a 1 mm, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

5 (a) realizar uma dispersão de um primeiro líquido que compreende monômeros da poliamida, em um segundo líquido inerte,

(b) polimerizar os monômeros por policondensação ou poliadição por aquecimento do meio reacional e manutenção do aquecimento a uma temperatura inferior à temperatura de fusão da poliamida de grau de
10 polimerização desejado,

(c) eventualmente descomprimir o meio reacional até atingir a pressão atmosférica,

(d) eventualmente resfriar progressivamente o meio reacional,

(e) recuperar as partículas.

15 2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do primeiro líquido ser constituído por monômeros da poliamida.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato do primeiro líquido compreender monômeros fundidos
20 ou uma solução de monômeros em um solvente.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do solvente ser a água.

5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato dos monômeros serem escolhidos entre a
25 caprolactama, o ácido adípico e a hexametilenodiamina.

6. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato do segundo líquido apresentar uma temperatura de ebulição superior a 150°C à pressão atmosférica.

7. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato do segundo líquido ser um hidrocarboneto alifático ou uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos.

8. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7,
5 caracterizado pelo fato da razão entre o volume do primeiro líquido e o volume do segundo líquido ser superior ou igual a 0,5, de preferência, superior ou igual a 0,75.

9. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8,
10 caracterizado pelo fato da pressão durante a etapa (b) estar compreendida entre 1×10^5 e 2×10^6 Pa (1 e 20 bar).

10. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato da temperatura durante a etapa (b) ser superior ou igual a 150°C.

11. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a
15 10, caracterizado pelo fato de um azeótropo do segundo líquido, do solvente dos monômeros do primeiro líquido e do subproduto de policondensação ser destilado na etapa (b).

12. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a
20 11, caracterizado pelo fato da duração da etapa (b) estar compreendida entre 10 e 60 minutos.

13. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato da temperatura durante a etapa (c) ser inferior a temperatura de fusão da poliamida de grau de polimerização desejado.

14. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a
25 13, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa (f) de lavagem das partículas esféricas de poliamida.

15. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa (g) de secagem das

partículas esféricas de poliamida.

16. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato das etapas (a) a (g) serem sucessivas.

17. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato das partículas esféricas apresentarem um diâmetro médio inferior a 100 μm .

18. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato das partículas esféricas apresentarem um diâmetro médio inferior ou igual a 30 μm , vantajosamente, inferior ou igual a 10 μm , de preferência, inferior ou igual a 5 μm .

RESUMO**“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS ESFÉRICAS À
BASE DE POLIAMIDA”**

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação
5 de partículas esféricas à base de poliamida de diâmetro médio inferior a 1 mm,
de preferência, inferior a 100 μm . O processo da presente invenção
compreende, mais particularmente, uma etapa de dispersão dos monômeros
em um líquido inerte e uma etapa de polimerização dos monômeros.