

(11) Número de Publicação: **PT 1571173 E**

(51) Classificação Internacional:

C08G 69/14 (2007.10) **C08G 69/16** (2007.10)
C08K 3/36 (2007.10) **C08K 5/20** (2007.10)
C08J 3/14 (2007.10) **B29C 67/00** (2007.10)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2005.02.28**

(30) Prioridade(s): **2004.03.02 FR 0402125**

(43) Data de publicação do pedido: **2005.09.07**

(45) Data e BPI da concessão: **2009.02.11**
066/2009

(73) Titular(es):

ARKEMA FRANCE

420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES 92700
COLOMBES

FR

(72) Inventor(es):

KARINE LOYEN

FR

HOLGER SENFF

FR

FRANÇOIS-XAVIER PAULY

FR

(74) Mandatário:

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA

RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PÓ DE POLIAMIDA-12 COM UM PONTO DE FUSÃO ELEVADO**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PÓ DE POLIAMIDA-12 COM UM PONTO DE FUSÃO ELEVADO"

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de pó de poliamida 12, por meio de polimerização aniónica de laurolactama em solução num solvente da referida laurolactama, sendo o pó de poliamida 12 insolúvel nesse solvente e fazendo-se a referida polimerização:

- Em presença de um catalisador e de um activador;
- Em presença de uma carga orgânica ou mineral finamente dividida, sendo a proporção dessa carga inferior ou igual a 1,5 g por cada 1000g de laurolactama; e
- Em presença de um amido de fórmula **R1-NH-CO-R2**, no qual **R1** pode ser substituído por um radical **R3-CO-NH-** ou **R3-O-** e no qual **R1**, **R2**, **R3** designam um radical arilo, alquilo ou cicloalquilo, estando a proporção deste composto compreendida entre 0,001 mol e 0,030 mol por cada 1000 g de laurolactama.

Ela refere-se ainda à utilização deste pó e a um processo de fabricação de objectos com esse pó.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE PÓ DE POLIAMIDA-12 COM UM PONTO DE FUSÃO ELEVADO"

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de pó de poliamida 12 com um ponto de fusão elevada. Trata-se de um síntese de tipo aniónico a partir de lauro lactama. Os pós obtidos têm um diâmetro compreendido entre 15 μm e 100 μm e uma temperatura de fusão de pelo menos 180° C. Esses pós de poliamida 12 são úteis em numerosas utilizações e em especial na tecnologia de aglomeração de pós de poliamida, por fusão provocada por uma radiação como seja, por exemplo, a de um feixe laser (*laser sintering* - sinterização a laser), uma radiação de infravermelhos ou uma radiação de ultravioletas (*UV curing* - cura por meio de UV).

A tecnologia de aglomeração de pós de poliamida sob a acção de um feixe laser serve para fabricar objectos em três dimensões, como sejam protótipos e modelos. Deposita-se uma fina camada de pó de poliamida sobre uma placa horizontal, mantida num recinto aquecido a uma temperatura situada entre a temperatura de cristalização **T_c** e a temperatura de fusão **T_f** do pó de poliamida. O laser aglomera partículas de pó em diferentes pontos da camada de pó, de acordo com uma geometria correspondente ao objecto, por exemplo com a ajuda de um computador, que tenha em memória a forma do objecto e restitua esta última sob a forma de segmentos. Seguidamente, baixa-se a placa horizontal por um valor correspondente à espessura de uma camada de pó (por exemplo entre 0,05 e 2mm e geralmente da ordem de 0,1mm), depois deposita-se uma nova camada de pó e o laser aglomera

partículas de pó de acordo com uma geometria correspondente à desse novo segmento do objecto e assim sucessivamente. O procedimento é repetido até que se tenha fabricado todo o objecto. Obtém-se um bloco de pó, que contém o objecto no seu interior. As partes que não foram aglomeradas mantêm-se portanto no estado de pó. Seguidamente arrefece-se suavemente o conjunto e o objecto solidifica-se, logo que a sua temperatura desce abaixo da temperatura de cristalização **T_c**. Depois de completado o arrefecimento, separa-se o objecto do pó, que pode ser reutilizado para uma outra operação.

Recomenda-se que o pó tenha uma separação o maior possível entre **T_f** e **T_c**, a fim de se evitarem os fenómenos de deformação (ou "*curling*" - encaracolamento) durante a fabricação. Com efeito, no momento **t₀**, imediatamente depois da acção do feixe de laser, a temperatura da amostra é superior à temperatura de cristalização (**T_c**) do pó, mas o acrescentamento de uma nova camada de pó, mais fria, faz cair rapidamente a temperatura da peça para abaixo da **T_c** e traz consigo deformações.

Por outro lado, uma entalpia de fusão (**ΔH_f**) o mais elevada possível é necessária para se obter uma boa definição geométrica das peças fabricadas. Com efeito, se esta última for muito fraca, a energia aplicada pelo laser é suficiente para fritar, por condução térmica, as partículas de pó próximas das paredes em construção e assim a precisão geométrica da peça já não é satisfatória.

É claro que tudo o que acaba de ser explicado para a aglomeração de pós de poliamida sob influência de feixes de

laser é válido para seja qual for a radiação que provoque a fusão.

A patente **US 6245281** descreve a utilização de pós de poliamida 12 (**PA 12**) na tecnologia de aglomeração de pós sob feixe de laser. Esses pós são tais que a sua **T_f** fica compreendida entre 185 e 189°C, a sua **T_c** fica compreendida entre 138 e 143°C e a sua **ΔH_f** vale 112±17 J/g. Esses pós são fabricados de acordo com o processo descrito na patente **DE 2906647 (=US 4334056)**. Nesta última, fabrica-se em primeiro lugar **PA 12**, dissolve-se em etanol a entre 130 e 150°C, depois arrefece-se suavemente para menos do que 125°C sob agitação. O PA 12 precipita sob a forma de pó.

A patente **EP 192 515** descreve a polimerização de uma lactama num reactor agitado, num solvente, em presença de uma **N,N'- alquilenos bis amida** e de uma carga orgânica ou mineral (por exemplo silício em pó). A proporção de silício é de 1,7 a 17 g por cada 1000 g de laurilactama. A reacção efectua-se a entre 100 e 120°C. O pó de poliamida 12 é recolhido por decantação no fundo do reactor. Obtém-se um pó de poliamida 12 cuja temperatura de fusão é 177+/- 1°C. Esta temperatura é insuficiente para a aplicação na fabricação de objectos pelos processos de aglomeração referidos mais acima.

Descobriu-se agora que reconstituindo a proporção da carga orgânica ou mineral inferior ou igual a 1,5g para cada 1000 g de laurilactama, a quantidade de amida de fórmula **R1-NH-CO-R2** na qual **R1** pode ser substituído por um radical **R3-CO-NH-** ou **R3-O-** e na qual **R1**, **R2** e **R3** designa um radical arilo, alquilo ou cicloalquilo (de preferência, a amida é **N,N'- alquilenos bis amida**), sendo inferior a 0,030 mol por cada 1000 g de laurilactama, obtém-se um pó de poliamida 12

cuja temperatura de fusão é de pelo menos 180°C. Vantajosamente, a proporção da carga orgânica ou mineral está compreendida entre 0,05 e 1,5g por cada 1000 g de laurolactama. Preferencialmente está compreendida entre 0,2 e 1,5g por cada 1000 de laurolactama, ou mesmo ainda mais preferencialmente, entre 0,35 e 1,3g por cada 1000 g de laurolactama e ainda mais preferencialmente, entre 0,35 e 0,9g por cada 1000 g de laurolactama.

É também vantajoso que a polimerização seja iniciada a uma temperatura, com a qual o solvente esteja em estado de sobre saturação de lactama.

A presente invenção refere-se a um processo de preparação de pó de poliamida 12 por polimerização aniônica da laurolactama em solução num solvente da referida laurolactama, sendo o pó de poliamida 12 insolúvel nesse solvente, fazendo-se a referida polimerização:

- em presença de um catalisador e de um activador;
- em presença de uma carga orgânica ou mineral finamente dividida, sendo a proporção dessa carga inferior ou igual a 1,5g por cada 1000 g de laurolactama; e
- em presença de uma amida de fórmula **R1-NH-CO-R2**, na qual **R1** pode ser substituído por um radical **R3-CO-NH-** ou **R3-O-** e na qual **R1**, **R2** e **R3** designam um radical arilo, alquilo ou cicloalquilo, estando a proporção deste composto compreendida entre 0,001 mol e 0,030 mol por cada 1000 g de laurolactama .

De acordo com uma forma de realização, a carga orgânica ou mineral finamente dividida é silício.

De acordo com uma forma de realização, a proporção da carga orgânica ou mineral finamente dividida está compreendida entre 0,05 e 1,5 g por cada 1000 g de lauro lactama. Ela pode estar igualmente compreendida entre 0,2 e 1,5 g por cada 1000 g de lauro lactama ou entre 0,35 e 1,3 g por cada 1000 g de lauro lactama, ou ainda entre 0,35 e 0,9 g por cada 1000 g de lauro lactama.

De acordo com uma forma de realização, a amida é escolhida de entre **a etileno bis estearamida (EBS) e a etileno bis oleamida (EBO)**.

De acordo com uma forma de realização, a proporção de amida fica compreendida entre 0,002 mol e 0,022 mol para cada 1000 g de lauro lactama, ou mesmo 0,005 mol e 0,020 mol para cada 1000 g de lauro lactama.

De acordo com uma forma de realização, a polimerização é iniciada a uma temperatura à qual o solvente está em estado de sobre saturação em lactama.

De acordo com uma forma de realização, a polimerização é realizada em presença de pigmentos de coloração, de **TiO₂**, de fibra de vidro, de fibra de carbono, de nanocargas, de nano-argila, de nanotubos de carbono, de pigmentos para a absorção de infravermelhos, de negro de fumo, de carga mineral ou de aditivo antifogo.

A invenção refere-se igualmente a um processo de fabricação de objectos em poliamida 12, por aglomeração de pós através de fusão provocada por uma radiação, tendo os pós sido

obtidos de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

Ela refere-se ainda à utilização de pó de **PA 12**, obtido por meio do procedimento de preparação descrito mais acima, para fabricar objectos.

A temperatura de fusão do pó de poliamida 12 é de pelo menos 180°C, vantajosamente de 183 +/- 1°C (temperatura de primeiro aquecimento medida por **DSC**, abreviatura de *Differential Scanning Calorimetry* - Calorimetria por Rastreo Diferencial, de acordo com a norma **ISO11357**, a 20°C/min.). A entalpia de fusão (1º aquecimento) é da ordem dos 114 +/- 4J/g. A temperatura de cristalização é da ordem de 135 +/- 1°C. As partículas de pó têm um tamanho médio compreendido entre 15 e 100 µm, vantajosamente entre 25 e 60 µm.

O procedimento pode ser efectuado num reactor agitado munido de um dispositivo de aquecimento, por meio de um invólucro duplo ou uma serpentina, de um sistema de escoamento, como seja uma comporta de fundo e de um dispositivo para introdução dos reagentes varrido com azoto seco. Pode-se operar em contínuo ou em descontínuo (por fornadas).

Este procedimento apresenta numerosas vantagens. O pó é obtido directamente, sem etapa suplementar de repetição de tratamento ou de dissolução/precipitação. O tamanho das partículas de pó é ajustável pelos parâmetros do processo e a estreita repartição granulométrica permite a eliminação dos fenómenos de poeiras quando da introdução do pó.

A flexibilidade do processo *Orgasol*, descrito na patente **EP192515**, é conservada, o que constitui uma outra vantagem: por um lado, o tamanho médio do pó pode ser ajustado pelos parâmetros clássicos do processo, descritos na patente **EP192515** (ver quadro 1); por outro lado, as massas moleculares podem ser ajustadas, conservando ao mesmo tempo a repartição granulométrica e o ponto de fusão elevado para a aplicação (ver quadro 2).

Uma outra vantagem deste processo directo é que ele permite introduzir na massa aditivos, os quais contribuirão para melhorar as propriedades de aplicação do pó. Podem-se citar, por exemplo, pigmentos para coloração, TiO_2 , cargas ou pigmentos para a absorção de infravermelhos, negro de fumo, cargas minerais para diminuir as tensões internas e aditivos anti-fogo. Podem também juntar-se aditivos, que permitem melhorar as propriedades mecânicas (tensão até à rotura e alongamento até à rotura) das peças obtidas por fusão. Essas cargas são, por exemplo, fibras de vidro, fibras de carbono, nanocargas, nano-argilas e nanotubos de carbono. A introdução dessas cargas no momento da síntese permite melhorar a sua dispersão e a sua eficácia. A repartição granulométrica muito estreita desses pós favorece a sua utilização para a fabricação de peças por meio de aglomeração sob radiação (infravermelhos, cura por meio de UV...) porque conduz a uma definição muito fina das peças e diminui os problemas de formação de poeiras aquando da utilização do pó. Além disso, a massa molecular do polímero não aumenta, mesmo depois de uma longa exposição a temperaturas próximas e inferiores à temperatura de fusão do pó (ver quadro 3, abaixo). Isso implica que o pó pode ser reciclado quando se fabricam as peças por meio de aglomeração sob radiação, não variando igualmente as

propriedades das referidas peças ao longo do processo. Além disso, este processo permite a fabricação, por aglomeração de pó, de objectos que possuem boas propriedades mecânicas (ver quadro 2 abaixo).

A presente invenção refere-se também a um processo de fabricação de objectos em poliamida 12, por aglomeração de pó, através de fusão com utilização de uma radiação, tendo o pó de **PA12** sido obtido previamente de acordo com o processo referido mais acima. A título de exemplo de radiação pode-se citar a que é fornecida por um feixe de laser (o processo chama-se então "sinterização a laser"). Pode ainda referir-se o processo, no qual uma máscara é colocada entre a camada de pó e a fonte de radiação, em que as partículas de pó protegidas da radiação pela máscara não se aglomeram.

No que se refere ao solvente, é um solvente da lactama, porquanto o pó de poliamida é insolúvel nesse solvente. Tais solventes são referidos na patente **EP192515**. O solvente é, vantajosamente, uma taça de hidrocarbonetos parafínicos cuja zona de ebulição se situa entre 140 e 170°C.

Quanto ao catalisador, é uma base suficientemente forte para criar um lactamato. A título de exemplo de catalisador pode-se referir o sódio, o potássio, os hidretos e os hidróxidos de metais alcalinos, os álcoolatos de metais alcalinos, como sejam o metilato ou o etilato de sódio.

No que se refere ao activador, designa-se assim qualquer produto capaz de provocar e/ou acelerar a polimerização. Podem-se citar, a título de exemplo, as lactamas-n-

carboxianilidas, os isocianatos, as carbodiimidas, as cianamidas, as acil-lactamas, as triazinas, as ureias, as imidas-N-substituídas, os ésteres. O activador pode ser formado no local, por exemplo uma acil-lactama é obtida por meio da adição de um isocianato de alquilo à lactama.

A proporção do catalisador para o activador, em moles, pode estar compreendida entre 0,2 e 2 e de preferência, entre 0,8 e 1,2. A proporção de catalisador na lactama pode estar compreendida entre 0,1 e 5 moles, de preferência entre 0,3 e 1,5 para 100 moles de lactama.

No que se refere à carga orgânica ou mineral finamente dividida, o seu tamanho pode estar compreendido entre 0,01 μ m e 30 μ m e de preferência entre 0,01 e 10 μ m. Essa carga pode ser introduzida no reactor após a introdução do solvente. Essa carga pode, por exemplo, ser silício. A proporção dessa carga está vantajosamente compreendida entre 0,35 e 0,9 g por cada 1000 g de lauro lactama. Quanto mais fraca for a proporção da carga orgânica ou mineral, maior será o tamanho das partículas de pó de poliamida 12.

No que se refere à amida, a copolimerização efectua-se, de uma maneira geral, em presença de amidas de fórmula **R1-NH-CO-R2** na qual **R1** pode ser substituído por um radical **R3-CO-NH-** ou **R3-O-** e na qual **R1, R2, R3** designam um radical arilo, alquilo ou cicloalquilo e em particular uma **N,N'-alquileno bis amida**, como seja a **etileno bis estearamida (EBS)** ou a **etileno bis oleamida (EBO)** descritas na **EP 192 515**.

Tratando-se, mais particularmente, das amidas de fórmula **R1-NH-CO-R2** e dos radicais **R1, R2, R3**, exemplos de radicais

arilo podem ser o fenilo, o para-tolilo, o alfa-naftilo. Exemplos de alquilos podem ser radicais metilo, etilo, n-propilo e n-butilo e um exemplo de um radical cicloalquilo é o ciclohexilo. As amidas preferidas são aquelas onde **R1** e **R2**, idênticos ou diferentes, são o fenilo ou um alquilo com, no máximo, 5 átomos de carbono, podendo **R1** ser substituído por **R3-O-** e sendo **R3** um alquilo, que tem, no máximo, 5 átomos de carbono. Pode-se citar por exemplo a acetanilida, a benzanilida, a N-metil-acetamida, a N-etil-acetamida, a N-metil-formamida e a (4-etoxi-fenil) acetamida. Outras amidas preferidas são as alquilenos bis amidas, tais como a etileno bis estearamida (**EBS**) e a etileno bis oleamida (**EBO**). Não sairemos do quadro da invenção se efectuarmos a polimerização em presença de duas ou várias amidas. Quanto mais fraca for a proporção de amida, mais a massa molar do pó será elevada. Quanto mais elevada for a massa polar do pó, melhores serão as propriedades mecânicas dos objectos fabricados com esses pó e em particular, melhor será o alongamento até à rotura.

O processo descrito acima é vantajosamente realizado de forma descontínua (em fornadas): introduz-se o solvente e depois, simultânea ou sucessivamente, a lactama, a amida, a carga dividida, o catalisador e o activador. Recomenda-se a introdução, em primeiro lugar, do solvente e da lactama (ou a lactama em solução no solvente), depois a eliminação de qualquer traço de água e quando o meio estiver perfeitamente seco, a introdução do catalisador. Podem-se eliminar os traços de água por meio de destilação azeotrópica. Junta-se a seguir o activador. A carga dividida pode ser introduzida, por exemplo, após a introdução da lactama. A amida pode ser introduzida, por

exemplo, após a introdução da lactama. Opera-se à pressão atmosférica e a uma temperatura compreendida entre 20°C e a temperatura de ebulição do solvente. É recomendado que o solvente esteja em estado de sobre saturação em lactama, quer dizer, recomenda-se que se opere a uma temperatura inferior à temperatura de cristalização da lactama no solvente. Acima dessa temperatura a lactama é solúvel, abaixo aparecem germens de lactama: é isso o que permite aumentar a temperatura de fusão do pó de poliamida 12. A determinação dessa temperatura de sobre saturação faz-se de acordo com as técnicas habituais. A sobre saturação do solvente em lactama está também descrita na patente **EP 303530**. A duração da reacção é função da temperatura e diminui quando a temperatura aumenta. Ela está geralmente compreendida entre 1h e 12h. A reacção é total, toda a lactama é consumida. À saída da reacção separa-se o solvente e o pó por meio de filtração ou extracção, depois o pó é seco.

De acordo com uma forma vantajosa da invenção introduz-se, primeiramente, o solvente e a lactama, separada ou simultaneamente, depois, após a eliminação eventual da água, introduz-se o catalisador. Seguidamente introduz-se o activador, seja em contínuo, seja por pacotes. Se bem que as etapas do processo sejam contínuas, qualifica-se de "descontínuo", porque se decompõe em ciclos, que começam com a introdução do solvente no reactor e terminam com a separação do pó de PA e do solvente.

Nos exemplos **1, 2, 4 e 5** abaixo, que têm como objectivo ilustrar a invenção sem no entanto a limitar, foram realizados ensaios num reactor com uma capacidade de 5 litros, munido de um agitador de pás, um duplo invólucro,

no qual circula o óleo de aquecimento, um sistema de esgotamento pelo fundo e de um alçapão para a introdução dos reagentes, varrido com azoto seco. Um dispositivo de destilação azeotrópica sob vácuo permite eliminar qualquer traço de água do meio reaccional. O **exemplo 3 da EP-192515** constitui um comparativo.

Exemplo 1:

Introduzem-se no reactor, mantido sob azoto, 2800 mL de solvente, depois sucessivamente 899g de lauro lactama seca, 14,4g de **EBS** e 0,72g de silício finamente dividido e desidratado. Depois de se ter posto em marcha a agitação a 300 r/min, aquece-se progressivamente até 110°C, depois destilam-se sob vácuo 290 mL de solvente, a fim de arrastar, por azeotropia, qualquer traço de água, que possa estar presente.

Depois do retorno à pressão atmosférica, introduz-se então sob azoto o catalisador aniónico, 1,44g de hidreto de sódio a 60% de pureza no óleo e aumenta-se a agitação para 350 r/min, sob azoto, a 110°C durante 30 minutos.

A seguir traz-se a temperatura a 100°C e graças a uma pequena bomba de doseamento, realiza-se uma injeção contínua do activador escolhido no meio reaccional, a saber, o isocianato de estearilo, de acordo com o seguinte programa:

- 10,7g de isocianato durante 60 minutos;
- 17,7g de isocianato durante 132 minutos;

Paralelamente, a temperatura é mantida a 100°C durante os 60 primeiros minutos, depois é aumentada até 120°C em 30

minutos e mantida a 120°C durante ainda 2 horas depois do fim da introdução do isocianato.

A polimerização é então terminada. Após arrefecimento a 80°C, decantação e secagem, o pó de poliamida 12 obtido apresenta as seguintes características:

- viscosidade inerente: 0,99;
- granulometria compreendida entre 14 e 40µm, com o diâmetro médio de partículas a ser de 24µm sem aglomerados; e o reactor fica quase limpo.

Exemplo 2:

Introduzem-se no reactor, mantido sob azoto, 2800 mL de solvente, depois sucessivamente 899g de lauro lactama seca, 7,2g de **EBS** e 0,36g de silício finamente dividido e desidratado. Depois de ter posto em movimento a agitação a 300 r/min, aquece-se progressivamente até 110°C, depois destilam-se sob vácuo 290mL de solvente a fim de arrastar por azeotropia qualquer traço de água que possa encontrar-se presente.

Depois do retorno à pressão atmosférica, introduz-se então rapidamente, sob azoto, o catalisador aniónico, 1,44g de hidreto de sódio a 60% de pureza em óleo e aumenta-se a agitação para 350 r/min, sob azoto a 110°C durante 30 minutos.

Seguidamente leva-se a temperatura a 100,2°C e graças a uma pequena bomba doseadora, realiza-se uma injeção contínua do activador escolhido no meio reaccional, a saber, isocianato de estearilo, de acordo com o programa seguinte:

- 10,7g de isocianato durante 60 minutos;
- 17,7g de isocianato durante 132 minutos;

Paralelamente a temperatura é mantida a 100,2°C durante os primeiros 60 minutos, depois esta é elevada a 120°C durante 30 minutos e mantida a 120°C durante ainda 2 horas após o fim da introdução do isocianato.

A polimerização é então terminada. Depois do arrefecimento até 80°C, decantação e secagem, o pó de poliamida 12 obtido apresenta as características seguintes:

- viscosidade inerente: 1,12;
 - granulometria compreende entre 3,5 e 170µm com o diâmetro médio das partículas a ser de 51µm sem aglomerados;
- e o reactor fica quase limpo.

Exemplo 4

Introduzem-se no reactor, mantido sob azoto, 280 mL de solvente, depois, sucessivamente 899g de laurolactama, 4,95g de **EBS** e 0,36g de silício finamente dividido e desidratado. Depois de se ter posto em funcionamento a agitação a 300 r/min, aquece-se progressivamente até 110°C, depois destilam-se sob vácuo 290 mL de solvente, a fim de arrastar por azeotropia qualquer traço de água que possa encontrar-se presente.

Depois do regresso à pressão atmosférica, introduz-se então rapidamente no óleo, sob azoto, o catalisador aniónico, 1,79g de hidreto de sódio a 60% de pureza e aumenta-se a agitação para 400 r/min, sob azoto a 110°C durante 30 minutos. Seguidamente leva-se a temperatura a 100,5°C e graças a uma pequena bomba doseadora, realiza-se uma injeção contínua do activador escolhido no meio reaccional, a saber, isocianato de estearilo, de acordo com o programa seguinte:

- 3,6g de isocianato durante 60 minutos

- 5,9g de isocianato durante 132 minutos

Paralelamente, a temperatura é mantida a 100,5°C durante os 60 primeiros minutos, depois elevada a 120°C em 30 minutos e mantida a 120°C durante ainda 2 horas após o fim da introdução do isocianato.

A polimerização é então terminada. Após arrefecimento a 80°C, decantação e secagem, o pó de poliamida 12 obtida apresenta as características seguintes:

- viscosidade inerente: 1,48;
 - granulometria compreendida entre 15 e 120µm, com o diâmetro médio das partículas a ser de 30µm sem aglomerados;
- e o reactor fica quase limpo.

Exemplo 5:

Introduzem-se no reactor, mantido sob azoto, 2800 mL de solvente, depois, sucessivamente, 899g de lauro lactama seca, 9,0g de **EBS** e 0,36g de silício finamente dividido e desidratado. Depois de se ter posto em funcionamento a agitação a 300 r/min, aquece-se progressivamente até 110°C, depois destilam-se sob vácuo de 50 milibares, 290mL de solvente, a fim de arrastar, por azeotropia, qualquer traço de água que possa estar presente.

Após o regresso à pressão atmosférica, introduzem-se então rapidamente, sob azoto, o catalisador aniónico, 1,44g de hidreto de sódio a 60% de pureza em óleo e aumenta-se a agitação para 400 r/min, sob azoto a 110°C durante 30 minutos. Seguidamente traz-se a temperatura até 100,4°C e graças a uma pequena bomba doseadora, realiza-se uma injeção contínua no meio reaccional do activador

escolhido, a saber, o isocianato de estearilo, de acordo com o programa seguinte:

- 10,7g de isocianato durante 60 minutos;
- 17,7g de isocianato durante 132 minutos;

Paralelamente, a temperatura é mantida a 100,4°C durante os 60 primeiros minutos, depois elevada a 120°C em 30 minutos e mantida a 120°C durante ainda 2 horas, depois do fim da introdução de isocianato.

A polimerização é então terminada. Depois do arrefecimento para 80°C, decantação e secagem, o pó de poliamida 12 obtido apresenta as seguintes características:

- viscosidade inerente: 1,10;
 - granulometria compreendida entre 15 e 120µm, com o diâmetro médio das partículas a ser de 40µm sem aglomerados;
- e o reactor fica quase limpo.

Os resultados estão reunidos nos **Quadros 1 a 3** seguintes.

Quadro 1

Pós	Temperatura de fusão Tf 1° aquecimento (°C)	Entalpia de fusão 1° aquecimento (J/g)	Temperatura de cristalização Tc(°C)	Massa Molécula \overline{M}_w (g/mol)	Tamanho Médio das partículas de Pó (µm)
Ex 3 da EP 192515	177+/-1	110	#	26000	30
Exemplo 5	184+/-1	117	135+/-1	25500	40
Exemplo 4	183+/-1	112	135+/-1	47500	55
Exemplo 1	183+/-1	109	135+/-1	23000	24
Exemplo 2	184+/-1	118	135+/-1	30500	51

Quadro 2

	Ex 3 da EP 192515	Pó Exemplo 4
Tensão até à rotura ou tensão máxima por peça	43-44 MPa	40 MPa
Alongamento até à rotura	8%	30%

As propriedades mecânicas foram medidas de acordo com a norma **ISO 527-2**, a uma velocidade de tracção de 50 mm/min.

Quadro 3

Pós	Massa molecular $\overline{M_w}$ (g/mol)	Massa molecular $\overline{M_w}$ Passadas 8h a 150°C (g/mol)
Poliamida 12 (obtida por policondensação)	32780	45750
Ex 3 da EP-192515	25150	22550
Exemplo 1	23000	21500

As massas moleculares médias $\overline{M_w}$ foram medidas por cromatografia de exclusão estérica. A análise foi efectuada em álcool benzílico a 130°C. As massas moleculares médias $\overline{M_w}$ são expressas em equivalente **Poliamida 12**.

Lisboa 24 de Março de 2009

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de pó de poliamida 12 por meio de polimerização, fazendo-se a referida polimerização por meio de polimerização aniônica de laurolactama em solução num solvente da referida lactama, sendo o pó de poliamida 12 insolúvel nesse solvente:
 - em presença de um catalisador e de um activador;
 - em presença de uma carga orgânica ou mineral finamente dividida, sendo a proporção dessa carga inferior ou igual a 1,5 g por cada 1000 g de laurolactama; e
 - em presença de uma amida de fórmula **R1-NH-CO-R2**, na qual **R1** pode ser substituído por um radical **R3-CO-NH-** ou **R3-O-** e na qual **R1**, **R2** e **R3** designam um radical arilo, alquilo ou cicloalquilo, estando a proporção deste composto amida entre 0,001 mol e 0,030 mol por cada 1000 g de laurolactama.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual a carga mineral finamente dividida é silício.
3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a proporção da carga orgânica ou mineral finamente dividida está compreendida entre 0,05 e 1,5 g por cada 1000 g de laurolactama.
4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, no qual a proporção da carga orgânica ou mineral finamente dividida está compreendida entre 0,2 e 1,5 g para cada 1000 g de laurolactama.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a proporção da carga orgânica ou mineral finamente dividida está compreendida entre 0,35 e 1,3 g por cada 1000 g de laurolactama.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a proporção da carga orgânica ou mineral finamente dividida está compreendida entre 0,35 e 0,9 g para cada 1000 g de laurolactama.
7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a amida é escolhida de entre a etileno bis estearamida **(EBS)** e a etileno bis oleamida **(EBO)**.
8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, no qual a proporção de amida está compreendida entre 0,002 mol e 0,022 mol para cada 1000 g de laurolactama.
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, no qual a proporção de amida está compreendida entre 0,005 mol e 0,020 mol para cada 1000 g de laurolactama.
10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual a polimerização é iniciada a uma temperatura, na qual o solvente está num estado de sobre saturação em lactama.
11. Processo de acordo com uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a referida polimerização

ser realizada em presença de pigmentos de coloração, de TiO_2 , de fibra de vidro, de fibra de carbono, de nanocargas, de nano-argila, de nanotubos de carbono, de pigmentos para a absorção de infravermelhos, de negro de fumo, de carga mineral ou de aditivo anti-fogo.

12. Pó de poliamida 12, susceptível de ser obtido pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11.
13. Pó de poliamida 12, caracterizado por a sua temperatura de fusão ser de 180°C a 184°C .
14. Pó de **PA 12** de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por a sua temperatura de fusão ser $183\pm 1^\circ\text{C}$.
15. Pó de **PA 12** de acordo com uma das reivindicações 13 ou 14, caracterizado por as partículas de pó terem um tamanho médio compreendido entre 25 e 60 μm .
16. Pó de poliamida 12 de acordo com uma das reivindicações 13 a 15, caracterizada por a entalpia de fusão (1º aquecimento) ser de $114\pm 4\text{J/g}$.
17. Pó de poliamida 12 de acordo com uma das reivindicações 13 a 16, caracterizado por a sua temperatura de cristalização ser de $135\pm 1^\circ\text{C}$.
18. Pó de poliamida 12 de acordo com uma das reivindicações 12 a 17, o qual pode ser reciclado um

grande número de vezes sem modificação do seu comportamento.

19. Processo de aglomeração de pó de poliamida 12 de acordo com uma das reivindicações 12 a 18 ou de uma composição de acordo com a reivindicação 19, por meio de fusão provocada por uma radiação, como seja um feixe de laser, uma radiação de infravermelhos ou uma radiação de UV.
20. Utilização do pó de acordo com uma das reivindicações 12 a 18 ou de uma composição de acordo com a reivindicação 19 para fabricar objectos.
21. Utilização do pó de acordo com uma das reivindicações 12 a 18 para fabricar objectos por meio de aglomeração do referido pó, através de fusão provocada por uma radiação, como seja a de um feixe de laser, uma radiação de infravermelhos ou uma radiação de UV.

Lisboa, 24 de Março de 2009