

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(51) Classificação Internacional:

C09D 7/12 (2015.01) **C08G 69/06** (2015.01)
C08G 69/16 (2015.01) **C08G 69/28** (2015.01)
C08J 3/12 (2015.01) **C08L 77/00** (2015.01)
A61K 8/04 (2015.01) **A61K 8/02** (2015.01)
A61K 8/88 (2015.01) **A61K 9/14** (2015.01)
A61K 9/16 (2015.01) **A61K 47/34** (2015.01)
A61Q 1/12 (2015.01) **C09D 5/03** (2015.01)
C09D 177/00 (2015.01) **C09D 5/08** (2015.01)
B29B 13/10 (2015.01) **A61Q 1/10** (2015.01)
A61Q 1/08 (2015.01)

(22) Data de pedido: **2009.02.03**

(30) Prioridade(s): **2008.02.15 FR 0850994**
2008.04.07 US 42856

(43) Data de publicação do pedido: **2010.11.10**

(45) Data e BPI da concessão: **2015.07.08**
192/2015

(73) Titular(es):

ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES 92700
COLOMBES **FR**

(72) Inventor(es):

KARINE LOYEN **FR**
ERIC LABONNE **FR**

(74) Mandatário:

JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
R DO SALITRE 195 RC DTO 1250-199 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **POLIAMIDA EM PÓ FINO PROVENIENTE DE MATÉRIAS PRIMAS RENOVÁVEIS E PROCESSO DE FABRICO DE UM TAL PÓ**

(57) Resumo:

A INVENÇÃO PRESENTE DIZ RESPEITO A UMA POLIAMIDA EM PÓ PA (HOMOPOLIAMIDA OU COPOLIAMIDA) PROVENIENTE PELO MENOS EM PARTE DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS, NA QUAL AS PARTÍCULAS TÊM FORMA NÃO ESFÉRICA E DIÂMETRO MÉDIO EM VOLUME MENOR OU IGUAL A 20 µm. A INVENÇÃO PRESENTE TEM IGUALMENTE COMO OBJECTO UM PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM TAL PÓ.

RESUMO

**"POLIAMIDA EM PÓ FINO PROVENIENTE DE MATÉRIAS-
PRIMAS RENOVÁVEIS E PROCESSO DE FABRICO DE UM TAL
PÓ"**

A invenção presente diz respeito a uma poliamida em pó PA (homopoliamida ou copoliamida) proveniente pelo menos em parte de matérias-primas renováveis, na qual as partículas têm forma não esférica e diâmetro médio em volume menor ou igual a 20 μm . A invenção presente tem igualmente como objecto um processo de preparação de um tal pó.

DESCRIÇÃO

"POLIAMIDA EM PÓ FINO PROVENIENTE DE MATÉRIAS-PRIMAS RENOVÁVEIS E PROCESSO DE FABRICO DE UM TAL PÓ"

Domínio da invenção

A invenção presente diz respeito a pós finos, tais como os utilizados em cosmética, farmácia ou perfumaria. A invenção presente diz respeito mais em especial a um pó fino de poliamida proveniente de matérias-primas renováveis. A invenção tem igualmente como objecto um processo de fabrico de um tal pó proveniente de matérias-primas renováveis.

Na cosmética convencional, encontram-se essencialmente ingredientes com origem petrolífera ou com origem sintética. Os processos para a sua obtenção são por vezes considerados como poluentes para o meio ambiente.

Com efeito, as matérias-primas utilizadas para a síntese destes ingredientes são obtidas por cracagem com vapor ou por cracagem catalítica de fracções de petróleo. A utilização destas matérias-primas contribui para aumentar o efeito de estufa. Atenta a diminuição das reservas

petrolíferas mundiais, a fonte destas matérias-primas irá esgotar-se pouco a pouco.

As matérias-primas provenientes da biomassa têm origem renovável e um pequeno impacto sobre o ambiente. Elas não necessitam de todos os passos de refinação (muito caros em energia) dos produtos petrolíferos. A produção de CO₂ é diminuída e nesta medida elas contribuem menos para o aquecimento climático.

Parece portanto necessário dispor-se de processos de síntese não dependentes de matérias-primas com origem fóssil, mas utilizando em vez delas matérias-primas com origem renovável.

Hoje em dia, os consumidores são cada vez mais atraídos pelos produtos com origem vegetal que têm a reputação de ser mais seguros e mais compatíveis com a pele.

Por outro lado, num mercado tão concorrencial como o dos cosméticos, os formuladores devem dar resposta à procura dos consumidores, relativa a cosméticos que associem eficácia, textura inovadora, e qualidades sensoriais. Ora estas propriedades dependem tanto das matérias-primas como dos processos utilizados.

Além disto, a emergência de produtos cosméticos para homens, e que permitem corresponder às suas próprias

necessidades e exigências, necessita igualmente da investigação de novas matérias-primas mais adaptadas.

A invenção presente tem portanto como objectivo fornecer um pó polimérico, que responda às diversas exigências listadas acima neste documento, tanto em termos de eficácia, de textura, de qualidades sensoriais, como em termos de ética ecológica e biológica.

Estado da técnica

A título de exemplos de pós correntemente utilizados em cosmética, podem citar-se aqueles que têm origem mineral (talco, sílica, caulino, sericite, carbonato de cálcio ou de magnésio); os óxidos (TiO_2 , ZnO); origem vegetal (amido); os de origem animal (seda em pó); e os que têm origem sintética: polimetacrilato de metilo (PMMA), poliamida 12 (PA 12).

Os pós com origem mineral apresentam propriedades sensoriais inferiores às dos pós sintéticos. São amiúde rugosos e secos ao tacto. Podem secar a pele e originar irritações.

Os pós de Poliamida 12, embora tenham origem petrolífera, são especialmente apreciados em cosmética devido ao tacto sedoso e às características suaves que conferem às suas formulações. A PA 12 encontra-se tanto em formulações de produtos para maquilhagem (sombras para as

pálpebras, tonalidade de fundo, batom para os lábios, máscara...), como em formulações para cuidados de pele (cremes de dia, creme de noite, leite corporal), e nas formulações de produtos solares, etc. Para se obterem as propriedades sensoriais necessárias para estas formulações, os pós têm que apresentar uma granulometria média inferior a 100 μm , preferivelmente inferior a 50 μm , e de preferência ainda inferior a 20 μm .

A título de exemplo de pó PA 12 para a formulação cosmética, podem citar-se produtos comerciais: Orgasol 2002 EXD NAT COS (ARKEMA), Nylonpoly WL 10 (Création Couleurs), Covabead N12-10 (LCW), SP500 (TORAY), UBESTA (UBE), Tegolon 12-20 (Evonik).

Diferentes processos de fabrico permitem produzir pós de poliamida 12, levando cada um deles a pós com características distintas.

Podem citar-se por exemplo os processos de síntese directos, que levam a pós de poliamida 12 por polimerização da lauril-lactama ou do ácido aminododecanóico. Em função do tipo de processo, é possível obterem-se pós em partículas perfeitamente esféricas não porosas ou então ós esferoidais porosos. Neste último caso, podem citar-se os pós de PA 12 comercializados pela ARKEMA, França, sob a designação ORGASOL®.

Existem por outro lado processos de dissolução/precipitação que levam a pós de polímero por dissolução de um polímero num solvente, e depois a uma reprecipitação sob a forma de pó. Este tipo de processo leva a pós com partículas esferoidais, com porosidade variável.

Por exemplo, no pedido de patente DE 4.421.454 descreve-se um processo de síntese de poliamida 12 em pó por dissolução e precipitação, sendo o objectivo da invenção neste pedido o de se obter um pó de PA 12 de forma esférica e com uma granulometria apertada. O processo utilizado obriga a partir de uma poliamida cuja massa molecular e cuja viscosidade sejam suficientemente importantes para permitir a sua precipitação. Além disto, o pó obtido após a precipitação tem um diâmetro tal que é necessário uma moenda em condições severas para se obter um pó fino com diâmetro inferior a 30 μm .

O documento US 2006/127.424 descreve um processo que inclui a dissolução da poliamida, por exemplo PA 6 ou PA 12 num solvente, seguida por uma precipitação que origina pós com uma forma regular de altere.

No entanto, em todos os casos citados acima, tanto a lauril-lactama como o ácido aminododecanóico utilizados para se obterem os pós de PA 12 têm origem petroquímica. Além disto, para se obterem pós com granulometria inferior a 20 μm , estes processos recorrem a

quantidades importantes de solventes, eles próprios provenientes da petroquímica.

Ao contrário dos pós de poliamida 12, os pós de poliamida 11 (PA 11) são fabricados a partir de matérias-primas com origem vegetal.

As matérias-primas vegetais apresentam a vantagem de poderem ser cultivadas em grande quantidade, consoante a sua procura, na maior parte do globo terrestre, e de serem renováveis. Uma matéria-prima renovável é um recurso natural, animal ou vegetal, cuja quantidade disponível pode ser reconstituída ao longo de um período de tempo curto à escala humana. É especialmente importante que essa quantidade possa ser renovada a uma taxa compatível com a da sua utilização.

A PA 11 é produzida pela sociedade Arkema. Existe toda uma gama de produtos baseados em PA 11, sob a marca Rilsan® 11 ou Rilsan® B. A matéria-prima de base destes produtos é o óleo de rícinos (*Castor oil*, em inglês), extraído da planta com o mesmo nome (o Rícino comum), a partir de sementes de rícino. Classicamente, os pós de PA 11 são obtidos por um processo de moenda de um pré-polímero, num sistema de redução de dimensões por impacto. Um tal sistema inclui um dispositivo com um rotor e um estator que leva a cabo uma moenda mecânica. O rotor possui grampos ou martelos, graças aos quais o produto é projectado contra uma zona em arco dentado que forma o

estator. Segundo este processo actual, o produto é moído por impacto, choques ou por abrasão, e as partículas de pó obtidas têm diferentes formas mais ou menos angulosas.

No entanto, as características, nomeadamente de granulometria (em geral superior a 100 μm) e/ou de forma, destes pós de PA 11 da técnica anterior não permitem utilizá-los como pós cosméticos com propriedades sensoriais adaptadas para aplicações em maquilhagem e cuidados faciais (tais como os cremes de dia, cremes de noite, ou cremes solares). Em especial, não é possível com o processo industrial de fabrico de PA 11 utilizado hoje em dia, obter partículas de pó de diâmetro médio inferior a 30 μm .

As patentes EP 1.847.559 e US 6.127.513 descrevem processos que permitem obter pós de poliamida, nomeadamente de PA 11 ou 12, por síntese directa ou por dissolução-precipitação, levando a pós com partículas esféricas, porosas ou não, com granulometria inferior a 100 μm . No entanto, estes pós são sistematicamente obtidos em solventes, e têm portanto um impacto ambiental que não é descartável.

Os pós de PA 11 ou 12 da técnica anterior, que sejam provenientes de um processo de síntese directa, de um processo de dissolução-precipitação, ou provenientes de um processo de moenda de um pré-polímero, e portanto não permitem cumprir todas as exigências mencionadas acima.

Para além dos pós de PA 11, existem muitos tipos de pós de poliamidas, homopoliamidas ou copoliamidas, susceptíveis de serem obtidos a partir de matérias-primas renováveis. Podem citar-se por exemplo as poliamidas e copoliamidas incluindo os monómeros 10.10 ou 10.36, que se podem fabricar integralmente a partir de matérias-primas renováveis, tais como óleos vegetais e ácidos gordos. Segundo uma outra alternativa, as poliamidas em pó podem ser «mistas», o que significa que são baseadas em poliamida parcialmente fabricada a partir de matérias-primas renováveis. É o caso por exemplo da homopoliamida 6.10 em que apenas o ácido sebácico (em C10) tem origem renovável. É igualmente o caso da copoliamida 11/10.T, na qual apenas o ácido tereftálico (T) não é de origem renovável.

Estas poliamidas em pó são produzidas pela sociedade Arkema seguindo um processo de moenda criogénica. O processo de fabrico utilizado hoje em dia não permite obter partículas com dimensão média inferior a 30 µm.

A invenção presente tem portanto como objectivo conceber um novo pó de poliamida ou de copoliamida que seja por um lado de origem renovável e apresente um desempenho elevado, e por outro cujo processo de fabrico não necessite da utilização de manipulações químicas nem de tecnologias pesadas, caras em energia ou poluentes.

A invenção presente tem igualmente como objectivo proporcionar um processo de fabrico de pó de PA ultrafino,

o qual seja simples, rápido (comportando o menor número de passos possível), e fácil de levar a cabo.

A invenção presente tem ainda como objectivo o de proporcionar um processo modulável e flexível, isto é, facilmente e rapidamente dimensionável em função da granulometria de pó pretendida, e que se adapte facilmente aos dispositivos de fabrico existentes na indústria dos pós.

Atenta a sua especialização no fabrico de poliamidas com origem biológica e com elevado desempenho, a Sociedade requerente conseguiu agora obter um novo pó de poliamida ultrafino, proveniente de matérias-primas renováveis, e cujos domínios de utilização são privilegiadamente, mas não exclusivamente, a cosmética, a farmácia e a perfumaria. A requerente desenvolveu igualmente um processo de fabrico destas partículas de pó de PA com um diâmetro médio inferior a 30 μm .

Descrição resumida da invenção

De um modo mais preciso, a invenção presente tem portanto como objecto um pó de poliamida PA (homopoliamida ou copoliamida) proveniente, pelo menos em parte, de matérias-primas renováveis) conforme com o objecto da reivindicação 1.

Vantajosamente, o referido pó de poliamida inclui pelo menos uma das seguintes moléculas: ácido amino-11-undecanóico, ácido n-heptilamino-11-undecanóico, ácido sebácico, decanodiamina, um diácido gordo, um dímero de um ácido gordo e as suas misturas.

Vantajosamente, a referida poliamida em pó PA consoante a invenção é selecionada de entre o PARU, o PA10.10, as copoliamidas incluindo pelo menos um dos seguintes monómeros: 11, 10.10, 10.36, 6.10, 10.T, e as suas misturas.

Vantajosamente, a poliamida referida (homopoliamida ou copoliamida) provém completamente de materiais renováveis.

Vantajosamente, o pó de poliamida da invenção é PA 11.

Vantajosamente, as partículas de pó de poliamida PA da invenção possuem uma superfície específica compreendida adentro da gama de 1 a 20 m²/g, preferivelmente de 2 a 10 m²/g, de preferência de 3 a 6 m²/g.

As partículas referidas têm um diâmetro médio, em volume, menor ou igual a 20 µm, preferivelmente compreendido entre 5 e 15 µm.

O poder absorvente do pó da invenção, medido consoante a norma DIN ISO 787N, está compreendido entre 55 e 110 g de óleo/100 g de pó, de preferência entre 60 e 90 g de óleo/100 g de pó.

Vantajosamente, a resistência rotura do pó referido, quando é compactado apenas por compressão sob uma tonelada, está compreendido entre 100 e 600 Newton, de preferência de 150 a 500 Newton. Vantajosamente, o pó consoante a invenção contém ^{14}C . Vantajosamente, o pó referido inclui pelo menos 20 % em massa de carbono com origem renovável, de preferência 50 % em massa de carbono com origem renovável.

Vantajosamente, o referido pó inclui pelo menos $0,2,10^{-10}$ %, em massa, de ^{14}C , de preferência $0,6,10^{-10}$ %, em massa, de ^{14}C .

A invenção presente tem igualmente como objecto a utilização de um pó tal como o que se definiu acima em produtos cosméticos, farmacêuticos ou de perfumaria. O pó referido pode vantajosamente ser utilizado a título de agente de compactação em formulações cosméticas compactas ou também como agente matificante.

A invenção presente tem igualmente como objecto um processo de preparação de pó de poliamida natural tal como se definiu acima, incluindo a moenda de um pó de pré-polímero com viscosidade inerente inferior a 0,5 (de acordo

com o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C), de preferência compreendida entre 0,25 e 0,5 (consoante o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C).

Vantajosamente, pode adicionar-se sílica, de preferência pirogenada, ao pó de pré-polímero antes da sua moenda no processo da invenção.

Vantajosamente, a moenda segundo o processo da invenção é uma moenda atmosférica, isto é, levada a cabo à temperatura ambiente.

Vantajosamente, leva-se a cabo a referida moenda recorrendo a um moinho de jactos de ar com direcções opostas.

Vantajosamente, o processo referido inclui antes do passo de moenda um passo de fabrico de um pré-polímero de PA com massa molecular menor do que 5.000 g/mol, de preferência compreendida entre 500 e 3.000 g/mol (massa molecular média em número determinada por Cromatografia de Exclusão Estereoquímica, utilizando a título de solvente o HFIP, com uma detecção refractométrica), e com viscosidade inferior a 0,5 (consoante o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C).

Vantajosamente, o processo referido inclui depois do passo de moenda um passo de aumento da viscosidade das

partículas de pré-polímero moídas, até à viscosidade final pretendida para o pó.

Vantajosamente, o aumento de viscosidade é conseguido por policondensação em fase sólida num secador. Vantajosamente, os diferentes passos do processo da invenção não fazem intervir solvente.

Vantajosamente, a granulometria final do pó de PA é regulada directamente ajustando a velocidade da moenda. De um modo vantajoso, o ajustamento da velocidade da moenda é conseguido por intermédio de um selector integrado no moinho.

A invenção presente tem igualmente como objecto um pó cosmético tal como se definiu acima, contendo um aditivo seleccionado de entre os pigmentos, as cargas, os antioxidantes e os aglomerantes de pós.

Vantajosamente, o referido pó cosmético contém sílica em pó. Vantajosamente, o referido pó cosmético constitui um *blush* ou uma sombra.

Pode vantajosamente utilizar-se o pó segundo a invenção em revestimentos, pinturas, composições anticorrosão, aditivos para papel, nas tecnologias de aglomeração de pós por fusão ou de sinterização provocada por uma radiação para fabricar objectos, nos geles para electroforese, nos materiais compósitos em múltiplas

camadas, na indústria da embalagem, em brinquedos, em têxteis, na indústria automóvel e/ou em electrónica.

Descrição pormenorizada

As partículas de pó de poliamida (homopoliamida ou copoliamida) da invenção provêm (em totalidade ou apenas em parte) de matérias-primas renováveis de origem vegetal, o que se caracteriza pelo facto de incluírem carbono com origem renovável.

Por poliamidas no sentido da invenção entendem-se os produtos de condensação das lactamas, dos aminoácidos ou de diácidos com as diaminas e, regra geral, com qualquer polímero formado por motivos ligados entre si por grupos amida.

Por poliamida com origem totalmente renovável entrando na composição do pó consoante a invenção, entendem-se:

- as poliamidas alifáticas obtidas a partir de lactamas ou de aminoácidos (tais como por exemplo o PA 11 obtido por policondensação do ácido amino-11-undecanóico);
- os produtos de condensação de um ácido dicarboxílico com uma diamina (tais como por exemplo o PA 10.10, produto da condensação da la decanodiamina com o ácido sébacico, ou ainda

o PA 10.36, produto da condensação da decanodiamina com um dímero de ácido gordo);

- as copoliamidas provenientes da polimerização de diversos monómeros, tais como os que se citaram acima, tais como por exemplo as copoliamidas seguintes: PA 11/10.10, PA 11/10.36, PA 10.10/10.36, a copoliamida dos ácidos amino-11-undecanóico/n-heptyl-11-amino-undecanóico, etc. As copoliamidas com origem renovável, que incluem pelo menos dos monómeros, são descritas mais especificamente no pedido de patente francesa nº: 07/53.319.

O termo «monómero» na descrição presente das copoliamidas deve ser entendido no sentido de «unidade repetitiva». Com efeito, o caso em que uma unidade repetitiva da PA é constituída pela associação de um diácido com uma diamina é um caso particular. Considera-se que é a associação de uma diamina com um diácido, isto é, o conjunto diamina.diácido (em quantidades equimolares), que corresponde ao monómero. Isto explica-se pelo facto de que individualmente, o diácido ou a diamina não é senão uma unidade estrutural, que não é por si própria suficiente para se dar a polimerização.

A título de exemplos de aminoácidos com origem renovável, podem citar-se: o ácido 11-amino-undecanóico produzido por exemplo a partir de óleo de rícinos, o ácido 12-amino-dodecanóico produzido por exemplo a partir do óleo

de rícinos, o ácido 10-aminodécanoico produzido por exemplo a partir do ácido decilénico obtido por metátese do ácido oleico, o ácido 9-aminononanóico produzido por exemplo a partir do ácido oleico.

A título de exemplos de diácidos de origem renovável, podem citar-se, em função do número x de carbonos da molécula (C_x):

- C_4 : o ácido sucínico obtido por exemplo a partir da glucose;
- C_6 : o ácido adípico obtido por exemplo a partir da glucose;
- C_7 : o ácido heptanodióico obtido por exemplo a de óleo de rícinos;
- C_9 : o ácido azeláico obtido por exemplo a partir do ácido oleico (ozonólise);
- C_{10} : o ácido sebácico obtido por exemplo a partir do óleo de rícinos;
- C_{11} : o ácido undecanodióico obtido por exemplo a partir do óleo de rícinos;
- C_{12} : o ácido dodecanodióico obtido por exemplo a partir de uma biofermentação do ácido dodecanóico = ácido láurico (óleos ricos: óleo de palmiste e óleo de coco);
- C_{13} : o ácido brasílico obtido por exemplo a partir do ácido erúcico (ozonólise) que se encontra por exemplo na colza;

- C₁₄: o ácido tetradecanodióico por biofermentação do ácido mirístico (óleos ricos: óleo de palmiste e óleo de coco);
- C₁₆: o ácido hexadecanodióico obtido por exemplo por biofermentação do ácido palmítico (principalmente do óleo de palma);
- C₁₈: o ácido octadecanodióico obtido por exemplo por biofermentação do ácido esteárico (um pouco em todos os óleos vegetais mas maioritário nas gorduras animais);
- C₂₀: o ácido eicosanodióico obtido por exemplo por biofermentação do ácido araquídico (maioritário no óleo de colza);
- C₂₂: ácido docosanodióico obtido por exemplo por metátese do ácido undecilénico (óleo de rícinos);
- C₃₆: dímero de ácido gordo proveniente dos subprodutos dos resinosos transformados pelos processos Kraft.

A título de exemplos de diaminas com origem renovável, podem citar-se, em função do número x de carbonos da molécula (C_x):

- C₄: butanodiamina obtida por aminação do ácido succínico;
- C₅: pentametilenodiamina (a partir de lisina);

e assim por diante para as diaminas obtidas por aminação dos diácidos com origem renovável listadas acima.

Por poliamida com origem parcialmente renovável, isto é parcialmente proveniente apenas de materiais renováveis (denominadas no texto poliamidas «mistas»), entendem-se:

- os produtos de condensação de um ácido dicarboxílico com uma diamina, e nos quais apenas um deles (o diácido ou a diamina tem origem renovável. É o caso do PA 6.10 por exemplo, uma vez que do monómero 6.10, só o ácido sebácico tem origem renovável enquanto a hexametilenodiamina é proveniente da petroquímica.
- as copoliamidas resultando da polimerização de diversos monómeros (renováveis, não renováveis ou mistos), tais como os citados acima. É o caso, por exemplo, do CoPA 6.6/1.0.10, no qual o monómero «6.6» tem origem não renovável enquanto o monómero «10.10» tem origem renovável. É igualmente o caso do PA 11/10.T por exemplo, que comporta um monómero com origem renovável («11») e um monómero misto com origem parcialmente renovável («10.T») uma vez que só a decanodiamina tem origem renovável, enquanto o ácido tereftálico (T) não tem esta origem.

Ainda que, num modo de concretização preferido da invenção, a invenção presente seja doravante descrita em geral com referência a um pó de PA 11, que tem a vantagem de ter uma origem completamente renovável, a invenção presente não se limita evidentemente aos pós de PA 11. A invenção presente inclui todos os pós de PA (homopoliamida ou copoliamida) total ou parcialmente provenientes (caso das poliamidas mistas) de matérias-primas renováveis, e cujas partículas tenham uma forma não esférica e com um diâmetro médio em volume inferior a 30 μm .

Por poliamida em pó (homopoliamida ou copoliamida) com origem renovável, entendem-se as poliamidas em pó que incluem carbono com origem renovável.

Com efeito, ao contrário dos materiais provenientes de materiais fósseis, os materiais constituídos por matérias-primas renováveis contêm ^{14}C . Todas as amostras de carbono obtidas de seres vivos (animais ou vegetais) são de facto uma mistura de 3 isótopos: ^{12}C (representando - 98,892 %), ^{13}C (~ 1,108 %) e ^{14}C (vestígios: $1,2 \cdot 10^{-12}$ %). A relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ dos tecidos vivos é idêntica à da atmosfera. No ambiente, o ^{14}C existe sob duas formas preponderantes: sob forma mineral isto é como gás carbónico (CO_2) e sob forma orgânica, isto é carbono integrado em moléculas orgânicas.

Num organismo vivo, a relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é mantida constante pelo metabolismo porque o carbono é continuamente permutado com o ambiente. A proporção de ^{14}C sendo constante na atmosfera, o mesmo acontece no organismo, enquanto está vivo, porque absorve esse ^{14}C tal como absorve o ^{12}C . A média da relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ é igual a $1,2 \times 10^{-12}$.

O ^{12}C é estável, isto é, o número de átomos de ^{12}C numa determinada amostra é constante ao longo do tempo. O ^{14}C , no entanto, é radioactivo (cada grama de carbono de um ser vivo contém quantidade suficiente do isótopo ^{14}C para originar 13,6 desintegrações por minuto), e o número desses átomos numa amostra diminui ao longo do tempo (t) seguindo a lei:

$$n = n_0 \exp(-at)$$

na qual:

- n_0 é o número de ^{14}C original (na altura da morte da criatura, animal ou planta),
- n é o número de átomos de ^{14}C restantes passado o período de tempo t ,
- a é a constante de desintegração (ou constante radioactiva); ela liga-se à vida média.

A vida média (ou período), é a duração ao fim da qual um número qualquer de núcleos radioactivos ou de

partículas instáveis de uma determinada espécie diminui para metade por desintegração; a vida média $T_{1/2}$ liga-se à constante de desintegração λ pela fórmula $\lambda T_{1/2} = \ln 2$. A vida média do ^{14}C é de 5.730 anos.

Atenta a vida média ($T_{1/2}$) do ^{14}C , considera-se que o teor em ^{14}C é constante desde a extracção das matérias-primas vegetais até ao fabrico do polímero, e mesmo até ao fim da sua utilização.

A requerente considera que um polímero (neste caso poliamida) é proveniente de matérias-primas renováveis quando contém pelo menos 20 %, em massa, de C com origem renovável, e relação à massa total de carbono, preferivelmente pelo menos 50 % em massa de C com origem renovável em relação à massa total de carbono.

Dito de outro modo, um polímero (poliamida no caso da invenção) é proveniente de matérias-primas renováveis quando contiver pelo menos $0,2 \cdot 10^{-10}$ %, em massa, de ^{14}C , preferivelmente $0,6 \cdot 10^{-10}$ %, em massa de ^{14}C .

Neste momento, existem pelo menos duas técnicas diferentes para se quantificar o teor em ^{14}C numa amostra:

- Por espectrometria de cintilação líquida: Este método consiste em contar as partículas 'beta' provenientes da desintegração do ^{14}C : Quantifica-se a radiação beta proveniente de

uma amostra com massa conhecida (número de átomos de ^{12}C conhecido) durante um determinado período de tempo. Esta 'radioactividade' é proporcional ao número de átomos de ^{14}C , que se pode portanto determinar. O ^{14}C presente na amostra emite radiação β^- , que em contacto com o líquido cintilante (cintilador) dá origem a fotões. Estes fotões têm energias diferentes (compreendidas entre 0 e 156 Kev) e formam aquilo que se denomina um espectro de ^{14}C . Segundo duas variantes deste método, a análise é feita quer sobre o CO_2 anteriormente produzido pela amostra carbonada numa solução absorvente apropriada, quer sobre o benzeno depois de uma transformação prévia da amostra carbonada em benzeno.

- Por espectrometria de massa: Reduz-se a amostra a grafite ou transforma-se em CO_2 gasoso, e analisa-se num espectrómetro de massa. Esta técnica utiliza um acelerador e um espectrómetro de massa para separar os iões ^{14}C dos ^{12}C e portanto determinar a relação entre os dois isótopos.

Todos estes métodos para medir o teor em ^{14}C dos materiais estão descritos com precisão em normas ASTM D 6866 (nomeadamente a D6866-06) e em normas ASTM D 7026 (nomeadamente a 7026-04). Estes métodos medem a relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ numa amostra e comparam-na com a relação $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de

uma amostra de referência com origem 100 % renovável, para proporcionar uma percentagem relativa do C com origem renovável na amostra.

O método de medição preferivelmente utilizado no caso das poliamidas da invenção é a espectrometria de massa descrita na norma ASTM D6866-06 («*accelerator mass spectroscopy*»).

As partículas de pó de poliamida consoante a invenção, tais como a PA 11, têm formas irregulares não esféricas. As partículas referidas não apresentam arestas vivas, o que lhes proporciona um efeito de escorregamento e de rolar ao toque.

O diâmetro médio (diâmetro médio em volume) das partículas de poliamida da invenção é menor ou igual a 20 μm , e está preferivelmente compreendido entre 5 e 15 μm , ou melhor é sensivelmente igual a 10 μm .

Vantajosamente, a superfície específica das partículas de pó consoante a invenção está compreendida entre 1 e 20 m^2/g , preferivelmente entre 2 e 10 m^2/g , de preferência sendo de 3 a 6 m^2/g . O poder absorvente das partículas referidas, medido de acordo com a norma DIN ISO 787N, está compreendido entre 55 e 110 g de óleo/100 g de pó, de preferência entre 60 e 90 g de óleo/100 g de pó de PA.

O pó da invenção apresenta propriedades de controlo do sebo, bem como um efeito matificante. Está portanto perfeitamente bem adaptado a produtos cosméticos destinados à maquilhagem e/ou aos cuidados com a pele humana, em especial da cara, do pescoço e do corpo, bem como aos produtos farmacêuticos ou de perfumaria (por exemplo pó perfumante para o corpo ou para os pés).

De um modo vantajoso, os pós da invenção proporcionam, pela sua forma, pela sua granulometria e pela sua superfície específica, propriedades sensoriais melhoradas, bem como propriedades de compactagem e propriedades de absorção de óleo melhoradas, em comparação com os pós de poliamida da técnica anterior.

Avaliaram-se pós com partículas de diâmetro sensivelmente igual a 10 μm , de PA 12 (origem não renovável) e de PA 11 (origem renovável) sob forma livre, recorrendo a um painel sensorial treinado constituído por 10 pessoas. Os descritores utilizados estão listados adiante neste documento. Eles foram avaliados utilizando uma escala de 1 a 10. Nesta escala, «1» representa propriedades piores de espalhamento, de poder de revestimento ou de aveludado, enquanto «10» representa as melhores propriedades de espalhamento, de poder de revestimento ou de aveludado.

FACILIDADE DE ESPALHAMENTO:

Definição: Caracteriza a facilidade com que se espalha o pó.

Protocolo: Obter uma ponta de espátula de pó, colocá-lo sobre a tabaqueira e espalhá-lo em camada fina.

Avaliação: Notar a facilidade de espalhar o pó (a sensação de escorregamento).

PODER DE REVESTIMENTO:

Definição: Caracteriza a propriedade do pó de revestir a pele de um modo uniforme, branqueando-a.

Protocolo: Obter uma ponta de espátula de pó, colocá-lo sobre a tabaqueira e fazer um varrimento com a mão (espalhar o pó com a mão numa ida e volta).

Avaliação: Notar a homogeneidade do espalhamento, a uniformidade da camada, visualmente.

AVELUDADO:

Definição: Caracteriza uma primeira sensação de escorregamento (aveludado, untuoso) que permanece inalterada ao longo da duração.

Protocolo: Obter uma pequena quantidade entre os dedos e efectuar pequenos movimentos circulares sem pressão.

Avaliação: Notar a sensação de macio ao longo da duração.

Tabela 1: Resultados (média das notas) dos testes sensoriais efectuados sobre PA 11 e PA 12 moídos

	Espalhamento	Revestimento	Aveludado
Poliamida 11 moída	8	4,3	3
Poliamida 12 moída	4,5	6	3,2

Os resultados da análise sensorial mostram que o pó de poliamida 11 obtido consoante o processo da invenção presente apresenta o mesmo nível de aveludado que o pó de poliamida 12 obtido por moenda consoante o processo descrito no pedido de patente DE 4421454. A poliamida 11 e a poliamida 12 apresentam propriedades sensoriais análogas.

Além disto, o pó de poliamida 11 moída apresenta um poder de espalhamento maior do que o do pó de Poliamida 12, correlacionado com um poder de revestimento inferior que lhe confere um acabamento natural. Esta característica está ligada à distribuição granulométrica, e pode ser facilmente ajustada em função das condições de moenda, graças ao processo da invenção.

Além disto, o pó de PA da invenção, nomeadamente graças à forma não esférica das suas partículas, apresenta propriedades de compactagem melhoradas, em relação aos outros pós de poliamida obtidos seguindo os processos da

técnica anterior (e que apresentam forma esférica), o que permite utilizar vantajosamente como pó compactado para maquilhagem, nomeadamente como um *blush* ou como uma sombra.

Deste modo, o esforço de rotura do pó referido, quando for compactado apenas por compressão sob uma tonelada, está compreendido entre 100 e 600 Newton, de preferência de 150 a 500 Newton.

O poder de compactação é avaliado do seguinte modo:

1- Fabrico do compactado

Concretiza-se cada compactado com $0,5 \pm 0,002$ g de pó para fazer uma pastilha com 13 mm de diâmetro. A compressão é levada a cabo em três fases:

1ª compressão a 1 tonelada: durante esta primeira fase, a pressão sobre o compacto cai muito depressa (diminuição do ar e empilhamento óptimo do pó). Ao fim de 5 segundos descomprime-se.

2ª compressão a 1 tonelada: compacta-se o pó e a pressão volta a cair muito pouco. Passados 5 segundos descomprime-se.

3ª compressão do pó a 1 tonelada durante 5 segundos.

Depois destas 3 séries de compressões o pó fica compactado sob a forma de um comprimido com 13 mm de diâmetro e com uma espessura de 4,5 mm.

2-Medição da coesão dos compactados

O ensaio mecânico para testar estes compactados é utilizado muito frequentemente em farmácia para caracterizar os comprimidos (Teste de rotura diametral ou teste «brasileiro»). Este teste consiste em aplicar uma força perpendicularmente à direcção de compressão (isto é sobre a superfície do compactado) até à rotura do comprimido.

A tabela 2 seguinte lista os resultados de esforço à rotura para diferentes tipos de pós de poliamida.

Tabela 2: Resultados dos testes de rotura para diferentes tipos de pó de PA

	Esforço à rotura (Newton)	Notas
Pó PA11 moído (10 µm)	160	
Pó PA11 moído (100 µm)	5	
Pó esférico de PA 12 (10 µm)	0	Não compacta
Pó esferoidal poroso de PA12 (10 µm)	240	

A tabela 2 mostra que não se pode compactar um pó esférico de PA12. Aconteceria o mesmo para um pó esférico de PA11. Por outro lado, o pó de PA11 obtido pelo novo processo de moenda compacta-se muito bem, porque se obtém um comprimido que mantém mecanicamente, unicamente por compressão, sem se adicionar nenhum composto gordo. A resistência mecânica do comprimido obtido é ligeiramente menor do que a obtida a partir do pó esferoidal poroso de Poliamida 12 desenvolvido especificamente tendo em vista esta propriedade de compactação. Pode portanto utilizar-se o pó de PA 11 consoante a invenção vantajosamente como agente de compactação, em especial por estar muito bem adaptado às formulações cosméticas de pós compactos.

Além disto, o pó de PA11 da invenção apresenta propriedades interessantes em emulsão: ele diminui o aspecto adesivo e gordo das emulsões com fase gorda contínua. Ele desliza sobre a pele um acabamento mate e polvilhado que muda por completo a comodidade de utilização das formulações que incluem o pó da invenção.

Com efeito, as composições cosméticas com fase gorda contínua provocam amiúde situações de inconveniência na sua utilização, que por vezes limitam a sua utilização por parte dos consumidores. A película gorda contínua à superfície da pele provoca uma sensação de colar, de oleoso e de pegajoso, que já não é aceite pelos consumidores actuais. Além disto, o aspecto brilhante e oleoso prejudica as propriedades cosméticas e estéticas destes cremes. A

aplicação de uma maquilhagem depois da aplicação de creme de dia ou solar é dificultada por causa deste efeito colativo que interfere com o espalhamento da maquilhagem sobre a pele. A aplicação da maquilhagem é portanto perturbada, provocando zonas não homogéneas. Ao longo do tempo, assiste-se igualmente a uma má resistência da maquilhagem bem como a uma transferência e a uma perda das cores da maquilhagem.

Para diminuir o aspecto oleoso, colativo e pegajoso destas composições com fase gorda contínua, conhece-se a adição de óleos voláteis tais como óleos de silicone, mas eles não desempenham o papel protector associado a uma fase gorda contínua e não possuem propriedades de humedecimento da pele. Além disto, os polióis que em geral se adicionam às formulações para melhorar as suas propriedades de humedecimento e hidratantes da pele contribuem com um efeito pegajoso persistente, indesejável sobre a pele, que se adiciona ao dos óleos cosméticos da composição.

É portanto importante fabricar uma composição cosmética que resolva por um lado o problema sensorial e estético enquanto proporciona um efeito protector em relação à pele tal como se evocou acima. Uma emulsão de água em óleo que inclua um pó fino consoante a invenção permite resolver este problema técnico. Ela diminui nomeadamente de um modo significativo o efeito gordo e pegajoso proveniente dos óleos e/ou dos polióis das

composições cosméticas. Este efeito é observado qualquer que seja o tipo de óleo, quer seja volátil quer não o seja, quer tenha origem mineral, animal, vegetal ou de síntese, e quer seja de hidrocarbonetos, silicones ou fluorados.

A título de exemplo, pode citar-se a formulação seguinte (denominada adiante neste documento «composição I») de uma emulsão de água em silicone e contendo glicerina:

Fase	Ingredientes (nomes INCI)	% ponderal
A	Água	QSP100
	Sulfato de magnésio	0,70
	EDTA di-sódico	0,10
	Glicerina	3,00
	Clorofenesina	0,25
	Fenoxietanol, Metilparabeno, Etilparabeno	0,60
	Butilparabeno, Propilparabeno, Isobutilparabeno, Goma Xantana	0,10
B	Ciclopentassiloxano, PEG-10 Dimeticone	
	Hectorite Diesteardimónica	8,00
	Ciclometicone	20,00
	Hectorite Diesteardimónica	1,00
C	Pó de Poliamida 11	3,5
Processo de fabrico: Misturar os ingredientes da fase A. Misturar os ingredientes da fase B. Adicionar A em B lentamente enquanto se agita a alta velocidade para produzir a emulsão. Adicionar o pó de poliamida 11 à emulsão, sob agitação suave.		

O efeito da adição de pós de PA consoante a invenção às emulsões com fase gorda contínua foi medido por análise sensorial em diferentes tipos de composições. Cada composição foi objecto de um estudo de perfil sensorial,

conduzida por um painel de cinco especialistas de acordo com as seguintes instruções:

- durante a fase de aplicação do produto (o gordo, a rapidez de penetração); e
- imediatamente depois da aplicação (o brilho da pele, a macieza da pele, o efeito de pele a colar).

Cada composição é analisada em provas cegas por comparação com todos os ensaios formando uma série. Avaliam-se segundo os diferentes critérios com uma escala que vai de 0 a 8. O valor 0 indica a ausência do critério designado (por exemplo uma sensação de ausência de gordura); o valor 8 indica uma tendência muito marcada para o critério selecionado (por exemplo uma sensação muito importante de presença de gordura).

Os resultados estão apresentados na tabela 3, mostrando o comportamento aquando da aplicação de uma emulsão com fase gorda contínua que inclui o pó da invenção (Composição I) em comparação com a mesma emulsão não contendo o pó da invenção (Testemunho).

A Composição I inclui 3,5 % de pó de Poliamida 11 (correspondente ao exemplo 7 descrito adiante no texto), seguindo-se à moenda um aumento da viscosidade para se atingir uma viscosidade em solução de 0,8 (seguindo o método ARKEMA: a 0,5 g/dL em metacresol, a 25°C).

Tabela 3

		Testemunho de PA 11	0% Composição I 3,5 % de PA 11
Comportamento aquando da aplicação	Gordura	6	2
	Rapidez de penetração	1	5
Comportamento após a aplicação	Brilho	8	4
	Macieza	2	4
	Pele a colar	6	2

As características intrínsecas do pó PA 11 consoante a invenção conferem às formulações que o contêm em quantidades eficazes, um toque macio aquando da aplicação, uma absorção muito rápida durante a aplicação sobre a pele (por exemplo em 2 ou 3 gestos apenas), e um acabamento mate sobre a pele. Em comparação com os outros pós matificantes do estado da técnica, os pós PA 11 proporcionam um efeito semelhante ao do veludo ou «aveludado» mais ligeiro e um acabamento natural e imperceptível. A maquilhagem natural é além disto a mais procurada pelos consumidores.

O pó não esférico da invenção presente está portanto especialmente bem adaptado aos produtos cosméticos, nomeadamente para homens. O pó referido permite criar formulações para as quais tanto o gesto de aplicação como o acabamento sobre a pele são especificamente masculinos.

Ainda que se destinem ao domínio cosmético (para mulher e/ou para homem) nos modos de concretização

descritos, os pós da invenção podem ser utilizados em todos os outros domínios nos quais as suas propriedades, nomeadamente de granulometria, de compactação, e a sua origem renovável, seja pretendidos.

A título de exemplos, os pós da invenção estão especialmente bem adaptados aos revestimentos (anticorrosão, pinturas, etc.). Os pós da invenção podem igualmente ser utilizados como aditivos para papel ou então em electroforese ou nas tecnologias de aglomeração de pós por fusão ou de sinterização provocado por uma radiação, tal como por exemplo um feixe laser (*laser sintering*) para fabricar objectos. Os pós referidos podem além disto ser utilizados a título de espaçadores nos materiais compósitos, nomeadamente entre camadas de materiais em múltiplas camadas. As suas utilizações na indústria da embalagem, na dos brinquedos, em têxteis, na indústria automóvel e na electrónica são igualmente de encarar.

A invenção presente tem também como objecto um processo de preparação de um pó de poliamida tal como definido acima. O processo caracteriza-se por incluir a moenda de um pó de pré-polímero com pequena viscosidade inerente.

Caso o processo da invenção esteja na descrição presente, de acordo com um modo de concretização preferido (mas não limitativo) da invenção, aplicado ao fabrico de pó de poliamida 11, assume-se evidentemente que os mesmos

passos deste processo são transponíveis ao caso do fabrico de outros tipos de homopoliamidas ou de copoliamidas.

De um modo conhecido, a poliamida 11 é obtida por policondensação do ácido amino-11-undecanóico ou da lactama 11.

De acordo com um modo de concretização do processo da invenção, o pré-polímero utilizado é uma poliamida 11 com massa molecular média em número pequena, e com uma pequena viscosidade.

De igual modo, no caso do fabricado de outro pó de copoliamida, o processo da invenção utiliza um pré-polímero de CoPA com pequena massa molecular média em número e com uma viscosidade pequena. De um modo vantajoso, um tal pré-polímero de CoPA inclui pelo menos dois monómeros, dos quais um é maioritário (ou seja, cuja percentagem ponderal em relação ao peso total de CoPA é maior do que 50 %). O monómero maioritário é seleccionado vantajosamente de modo que a temperatura de fusão do CoPA não seja baixa demais, mas em geral por exemplo da ordem dos 170°C, de modo que não seja necessário levar a cabo a moenda da invenção sob condições criogénicas. De preferência, o monómero maioritário de um tal CoPA é o ácido amino-11-undecanóico.

Este pré-polímero com pequena viscosidade apresenta a vantagem de ser muito facilmente moído, e

portanto de permitir a sua moenda em condições menos severas do que nos processos clássicos de moenda de poliamida.

O pré-polímero (PA 11 ou outros) da invenção tem uma massa molecular em número (M_n) medida por GPC menor do que 5.000 g/mol, de preferência compreendida entre 500 e 3.000 g/mol.

Por viscosidade pequena entende-se uma viscosidade inerente do pré-polímero menor do que 0,5 (medida para 0,5 g/dL no metacresol a 25°C).

A viscosidade inerente do pré-polímero está vantajosamente compreendida entre 0,25 e 0,50, de preferência entre 0,30 e 0,45. Bem entendido, a viscosidade inerente da poliamida pode ser ainda menor se tal for necessário, em função da aplicação visada. Com efeito, de acordo com o processo da invenção, quanto menor for a viscosidade do pré-polímero de que se parte, tanto mais fácil é de moer e tanto mais pequeno será o diâmetro do pó de PA obtido. Graças à flexibilidade ou modularidade do processo da invenção, é suficiente adaptar-se inicialmente a viscosidade do pré-polímero em função da granulometria visada para o pó.

Para se obter um pré-polímero com pequena viscosidade, coloca-se por exemplo amino-11 numa autoclave com 30 a 50 % de água, adicionando-se opcionalmente um

catalisador, tal como o ácido fosfórico. Não é em geral necessário adicionar um catalisador no processo da invenção, e é possível partir de um sistema sem aditivos fosforados. Aquece-se a mistura a uma temperatura de cerca de 790°C, sob uma pressão de 10 bar. Destila-se a água e desgaseifica-se o reactor. O vapor retirado volta a ser condensado e é pesado. Monitoriza-se a quantidade de vapor retirada até uma determinada quantidade, que corresponde à viscosidade pretendida para o pré-polímero. Vaza-se então o pré-polímero com a viscosidade adequada. Ao nível da válvula de vazamento, o pré-polímero ainda está fundido, depois arrefece sob o efeito da libertação de vapor de água e solidifica. Passa-se então o pré-polímero solidificado através de um granulador ou de um moinho, que o transformam num pó grosseiro com diâmetro médio inferior a 3 mm

Nesta altura, o pré-polímero obtido pode vantajosamente ser alvo de operações de mistura de modo a adicionar-lhe todos os tipos de aditivos, tais como pigmentos, antioxidantes, aglomerantes de pós, etc. Podem deste modo fabricar-se pós com qualquer cor. A mistura consiste em levar a cabo uma mistura em fase fundida do PA com aditivos (por exemplo por intermédio de dois parafusos dentro de um reactor aquecido). Arrefece-se então a mistura utilizando dois rolos em aço com circulação de água fria no seu interior ou recorrendo a uma calandra. Diminui-se em seguida as dimensões do pré-polímero transformando-o em grânulos e pode fazer-se uma moenda grosseira, alimentando-se em seguida o moinho. A alimentação do moinho com PA é

levada a cabo em contínuo com um sistema de câmara de descompressão com dupla válvula.

A moenda consoante a invenção é uma moenda atmosférica, o que significa que é levada a cabo à temperatura ambiente (cerca de 25°C). Uma moenda deste tipo permite evitar a formação de arestas vivas à superfície das partículas de pó, o que tem uma influência importante sobre as propriedades sensoriais, em especial do toque do pó obtido.

Além disto, o impacto ambiental do processo da invenção é muito mais fraco do que o de um processo de dissolução/precipitação com um meio solvente que obriga a um aquecimento, e depois a um arrefecimento, de quantidades importantes de solventes em geral provenientes da petroquímica. Estes últimos deverão ser finalmente eliminados, mesmo quando um circuito de reciclagem permite a sua reutilização por diversas vezes.

O dispositivo de moenda utilizado no processo da invenção pode ser um qualquer apropriado para o fabrico de pós.

De acordo com uma concretização preferida da invenção, leva-se a cabo a moenda recorrendo a um moinho com jactos de ar em direcções opostas, graças a dois bocais opostos alimentados por ar comprimido, em geral a 8,5 bar ($8,5 \times 10^5$ Pa). O ar utilizado é preferivelmente filtrado e

seco, e portanto não adiciona nenhum contaminante. Pode evidentemente substituir-se o ar por qualquer gaz apropriado na alimentação dos bocais. O pré-polímero é veiculado e movimentado directamente pelo ar que sai dos bocais. Sob o efeito dos jactos de ar opostos, as partículas de pré-polímero entram em colisão umas com as outras, o que diminui a sua granulometria e leva à sua forma final característica irregular e sem arestas vivas.

As dimensões do sistema de moenda e os caudais de entrada de gaz utilizados adaptam-se para se obter uma boa fluidização e a granulometria pretendida. A título de exemplo, a potência consumida na moenda é de cerca de 1 a 2 kW.h/kg de pó.

Utiliza-se correntemente este tipo de moinho que se encontra largamente distribuído na indústria dos polímeros. O moinho de jactos de ar opostos adapta-se especialmente bem ao fabrico de pós muito finos e que apresentem curvas de distribuição granulométrica estreitas. Com efeito, comparando-se com a velocidade relativa dos moinhos mecânicos (moinhos de impacto: até 140 m/s, moinhos contra-rotativos: até 250 m/s), os moinhos de jactos de ar opostos utilizados no processo da invenção permitem velocidades relativas muito maiores, superiores a 400 m/s.

De um modo vantajoso, o moinho de jactos de ar opostos inclui um classificador ou selector integrado, capaz de regular directamente a velocidade de moenda para

se obter a granulometria pretendida, ao contrário dos outros sistemas que em geral necessitam de se lhes montar em série um dispositivo de regulação anexo. O selector reenvia as partículas com diâmetros não conformes com o sistema de alimentação da câmara de moenda enquanto as partículas com granulometria conforme a regulada são recolhidas num filtro de ar. Pode recolher-se directamente o pó sob este filtro, por exemplo num saco. As únicas regulações que é preciso fazer segundo o processo da invenção são a velocidade de moenda para se obter a granulometria pretendida, e o débito da alimentação para se manter uma determinada quantidade constante de produto na câmara de moenda. Regula-se directamente a velocidade da moenda a nível do selector, e as transições para se alterar a granulometria do pó no decurso do processo da invenção são extremamente rápidas. A utilização de um destes moinhos de jactos de ar opostos melhora a produtividade do processo da invenção.

Os exemplos que se seguem ilustram uma concretização preferida da invenção, sem no entanto a limitar. O moinho utilizado nestes exemplos é um moinho com jactos de ar opostos (2 bocais). Trata-se de um moinho grande cujo caudal de ar é sensivelmente igual a $1.250 \text{ m}^3/\text{h}$ (modelo: MultiNO 6240, fabricante: Schüttgutveredelung NOLL GmbH).

Exemplo 1:

Fabrico de pó com $D_{50} = 8 \mu\text{m}$, correspondendo o D_{50} à dimensão média em volume, isto é, valor da dimensão de partícula que divide a população de partículas examinada exactamente em duas.

Em apenas alguns minutos, o especialista da técnica determina a regulação da velocidade do selector para obter um D_{50} de $8 \mu\text{m}$. Produzem-se 4 sacos de 15 kg de pó (ou seja 60 kg no total) a um caudal de 60 kg/h (portanto com uma energia consumida de 2 kW.h/kg de pó). A velocidade do selector é de 1.900 rpm. O D_{50} é muito estável durante a produção:

- saco N° 1: $D_{50} = 8,06 \mu\text{m}$
- saco N° 2: $D_{50} = 8,07 \mu\text{m}$
- saco N° 3: $D_{50} = 8,11 \mu\text{m}$
- saco N° 4: $D_{50} = 8,10 \mu\text{m}$

Exemplo 2:

Fabrico de pó com $D_{50} = 12 \mu\text{m}$:

Caudal de 150 kg/h com uma velocidade do selector de 1.150 rpm. Fabricam-se 4 sacos de 15 kg, ou seja 60 kg.

Exemplo 3:

Fabrico de pó com $D_{50} = 10 \mu\text{m}$:

Caudal de 100 kg/h com uma velocidade do selector de 1.450 rpm. Valores de D_{50} igualmente estáveis:

- saco N° 1: $D_{50} = 10,33 \mu\text{m}$
- saco N° 2: $D_{50} = 10,15 \mu\text{m}$
- saco N° 3: $D_{50} = 10,08 \mu\text{m}$
- saco N° 4: $D_{50} = 10,33 \mu\text{m}$
- etc.

Por outro lado, uma vez que o moinho com jactos de ar não comporta órgãos de moenda, a sua limpeza e a sua manutenção são mias fáceis, e não apresenta nenhum dos problemas de envelhecimento ou de riscos de contaminação do pó que se podem encontrar nos órgãos de moenda clássicos. O moinho de jactos de ar permite por outro lado evitar o risco de poluição do pó por partículas metálicas, quando comparado com os moinhos que recorrem a peças metálicas em movimento. A pureza, e a qualidade natural e renovável dos pós de poliamida consoante a invenção são portanto conservados graças a este modo de concretização do processo da invenção.

Bem entendido, o dispositivo de moenda utilizado pela invenção não se limita a este modo de concretização e pode utilizar-se qualquer outro dispositivo apropriado, tal como um moinho de bolas, um moinho de bolinhas, um moinho de rolos, etc., desde que permita obter um pó conforme as características definidas na invenção presente.

O dispositivo de moenda do processo da invenção permite obter partículas de pó com diâmetro médio menor do que 30 μm , e preferivelmente menor ou igual a 20 μm . O diâmetro médio pode vantajosamente ser menor do que 5 μm graças ao processo da invenção. O diâmetro médio das partículas de pó obtidas pelo processo da invenção é selecionado em função da aplicação pretendida. Por exemplo para a cosmética, o diâmetro médio das partículas de pó estará vantajosamente compreendido entre 5 e 15 μm , e será preferivelmente sensivelmente igual a 10 μm .

De acordo com um modo de concretização do processo da invenção, e para melhorar ainda a «processabilidade» nas fracções ultrafinas, pode adicionar-se ao pó de pré-polímero, antes da sua moenda, 1 %, em massa, de sílica, preferivelmente pirogenada, em relação à massa total (PA + sílica). Podem citar-se por exemplo os produtos comercializados sob as designações AEROSIL (tal como o Aerosil R972) pela sociedade DEGUSSA Evonik, bem como os produtos comercializados sob as denominações CAB-O-SIL pela sociedade CABOT.

De acordo com um modo de concretização preferido da invenção, submete-se o pó obtido após uma moenda a uma policondensação em fase sólida num secador. Este passo é também denominado «secagem» e serve para levar a cabo um aumento da viscosidade das partículas de pré-polímero moídas. Durante este passo de aumento da viscosidade,

aquece-se por exemplo o pó (a uma temperatura de cerca de 150°C) em vazio sob uma pressão de cerca de 20 mbar absolutos (ou seja 2×10^3 Pa) num secador rotativo durante um período de tempo variável, dependendo da viscosidade final pretendida para o pó. Podem também utilizar-se outras técnicas apropriadas para aumentar a viscosidade no processo da invenção, tais como o aquecimento em corrente de azoto, a secagem recorrendo a bi-cones rotativos ou ainda a bi-cones agitados, etc.

De acordo com um modo de concretização preferido da invenção, uma tamisagem de segurança (ou «peneiração») é também levada a cabo para retirar os aglomerados ou outras partículas grandes que se possam ter criado durante a secagem.

O pó de PA (homopoliamida ou copoliamida) obtido está então pronto a sofrer um acondicionamento, por exemplo em sacos.

A invenção presente proporciona portanto um processo de fabrico de um pó (nomeadamente cosmético) com origem renovável e de elevado desempenho, no qual o produto inicial (pré-polímero) sofre poucas transformações químicas: principalmente transformações mecânicas primárias, tais como a moenda ou uma filtração mecânica. O processo da invenção permite evitar os dois passos de dissolução e de precipitação e não necessita de recorrer a solventes. Ele respeita portanto o ambiente. Além disto o

processo de elaboração de pós consoante a invenção originalina poucos resíduos, os quais são facilmente recicláveis.

Por outro lado, em relação aos produtos naturais (pós de sementes de frutos, pó de arroz, de bambu, etc...), os pós da invenção apresentam vantagens dos materiais sintéticos. As suas características (nomeadamente as suas impurezas) são perfeitamente controladas pelas condições de síntese. O processo da invenção limita os riscos de contaminação por compostos tóxicos ou alergénicos. Os pós obtidos deste modo não estão contaminados no plano bacteriológico nem micológico e não necessitam de um passo posterior de descontaminação nem da adição de conservantes.

Os exemplos 4 a 7 ilustram diferentes modos de concretização do processo consoante a invenção sem no entanto a limitar de modo algum, e indicam as características de granulometria dos pós obtidos com um granulómetro Cilas 920, que funciona por difracção de laser. O moinho utilizado é um moinho com jactos de ar opostos (2 bocais). Trata-se de um pequeno moinho piloto, com um caudal de ar sensivelmente igual a 100 m³/h (modelo: MultiNO 1290, fabricante: Schüttgutveredelung NOLL GmbH).

Exemplo 4:

Coloca-se um pré-polímero sob a forma de lascas de poliamida 11 (produto A), com uma viscosidade relativa de 0,45 (de acordo com o método ARKEMA: 0,5 g/dL em

metacresol a 25°C), num moinho bicónico com bolas de aço e descontínuo. Ao fim de uma duração rotação de diversas horas, retira-se o pó. A granulometria obtida, medida com o granulómetro Cilas 920 é:

$D_{50} = 15,6 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{10} = 7,6 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{90} = 26,2 \text{ } \mu\text{m}$
--------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

Exemplo 5:

Mói-se o produto A (Cf. o exemplo 4) previamente num moinho/classificador, até um diâmetro médio de cerca de 90 μm , e adiciona-se-lhe 1 % de Aerosil 972 (fornecedor Degussa AG), estando esta percentagem mencionada em massa, em relação à massa total de PA 11 + sílica. Alimenta-se então este pó a um moinho de jactos de ar opostos. O caudal de ar comprimido a 5 bar efectivos é de 100 Nm^3/h e a velocidade de rotação do classificador é de 9.000 rpm. A granulometria do pó obtido, medida num granulómetro Cilas 920 é:

$D_{50} = 10 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{10} = 1,6 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{90} = 19,6 \text{ } \mu\text{m}$
------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

Exemplo 6:

Adiciona-se a um pré-polímero sob a forma de lascas de poliamida 11 (produto B), com viscosidade relativa de 0,3 (de acordo com o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C), 1 % em massa de Aerosil 972, e

alimenta-se a um moinho de jactos de ar opostos. O caudal de ar comprimido a 5 bar (5×10^5 Pa) efectivos é de $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e a velocidade de rotação do classificador é de 9.000 rpm (rotações por minuto). A granulometria do pó obtido, medida com um granulómetro Cilas 920, é:

$D_{50} = 5,1 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{10} = 1,2 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{90} = 11,5 \text{ } \mu\text{m}$
-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

Exemplo 7:

Adiciona-se a um pré-polímero sob a forma de lascas de poliamida 11 (produto B), com viscosidade relativa 0,3 (de acordo com o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C), 1 % em massa de Aerosil 972, e alimenta-se a um moinho de jactos de ar opostos. O caudal de ar comprimido a 5 bar (5×10^5 Pa) efectivos é de $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e a velocidade de rotação do classificador é de 6.000 rpm (rotações por minuto). A granulometria do pó obtido, medida num granulómetro Cilas 920, é:

$D_{50} = 8,9 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{10} = 1,5 \text{ } \mu\text{m}$	$D_{90} = 18,4 \text{ } \mu\text{m}$
-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------

Em definitivo, o processo de fabrico de pó de poliamida ultrafino da invenção permite dispensar o consumo de petróleo, diminuir o consumo de energia, e partir de matérias-primas provenientes da cultura de vegetais. Ele apresenta, por outro lado, um custo de fabrico menor e um balanço energético favorável.

Lisboa, 19 de Agosto de 2015.

REIVINDICAÇÕES

1. Pó de poliamida PA (homopoliamida ou copoliamida) pelo menos parcialmente proveniente de matérias-primas renováveis, no qual as partículas tenham forma não esférica, irregular, sem arestas vivas e com diâmetro médio em volume compreendido entre 5 e 20 µm, medido com um granulómetro Cilas 920 por difracção de laser, apresentando o pó referido um poder de absorção medido consoante a norma DIN ISO 787N compreendido entre 55 e 110 g de óleo/100 g de pó de poliamida, e apresentando uma tensão à rotura compreendida entre 100 e 600 Newton, quando o pó for compactado apenas por compressão, sob uma tonelada.

2. Pó de amida consoante a reivindicação 1, **caracterizado por** incluir pelo menos uma das moléculas seguintes: ácido amino-11-undecanóico, ácido n-heptilamino-11-undecanóico, ácido sebácico, decanodiamina, um diácido gordo, um dímero de um ácido gordo, e as suas misturas.

3. Pó de amida consoante a reivindicação 1 ou a 2, **caracterizado por** a PA ser seleccionada de entre PA11, PA10.10, as copoliamidas incluindo pelo menos um dos seguinte monómeros: 11, 10.10, 10.36, 6.10, 10.T, e as suas misturas.

4. Pó de poliamida consoante qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** a referida poliamida (homopoliamida ou copoliamida) ser totalmente proveniente de matérias-primas renováveis.

5. Pó consoante qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual as partículas apresentem uma superfície específica da entre 1 e 20 m²/g, preferivelmente de entre 2 e 10 m²/g, de preferência de 3 a 6 m²/g.

6. Pó consoante qualquer uma das reivindicações anteriores, no qual as partículas apresentem um diâmetro médio em volume compreendido entre 5 e 15 µm.

7. Pó consoante qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** o seu poder de absorção medido consoante a norma DIN ISO 787N estar compreendido entre 60 e 90 g de óleo/100 g de pó de poliamida.

8. Pó consoante qualquer uma das reivindicações anteriores, **caracterizado por** a resistência à rotura do pó referido, quando é compactada unicamente por compressão sob uma tonelada, estar compreendida entre 150 e 500 Newton.

9. Pó consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado por incluir** ¹⁴C.

10. Pó consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 9, incluindo pelo menos 20 % em massa de carbono com origem renovável.

11. Pó consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 10, incluído pelo menos $0,2 \cdot 10^{-10}$ %, em massa, de ^{14}C .

12. Utilização de pó consoante qualquer uma das reivindicações anteriores em produtos cosméticos, farmacêuticos ou de perfumaria.

13. Utilização de pó consoante a reivindicação 12 a título de agente de compactação em formulações cosméticas compactas.

14. Utilização de pó consoante a reivindicação 12 ou a 13, como agente matificante.

15. Processo de preparação de pó de poliamida consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 11, incluindo:

- a moenda à temperatura ambiente de um pó de pré-polímero, com viscosidade inerente inferior a 0,5 (de acordo com o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C), sendo a referida moenda levada a cabo por intermédio de um moinho de jactos de ar opostos.

16. Processo consoante a reivindicação 15, no qual o pré-polímero tenham uma viscosidade inerente compreendida entre 0,25 e 0,5 (consoante o método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C).

17. Processo consoante a reivindicação 15 ou a 16, no qual se adiciona sílica pirogenada ao pó de pré-polímero, antes da sua moenda.

18. Processo consoante qualquer uma das reivindicações 15 a 17, incluindo antes do passo de moenda, um passo de:

- fabrico de um pré-polímero de PA com massa molecular em número menor do que 5.000 g/mol, e com viscosidade menor do que 0,5 (pelo método ARKEMA: 0,5 g/dL em metacresol a 25°C).

19. Processo consoante qualquer uma das reivindicações 15 a 18, incluindo depois do passo de moenda, um passo de:

- aumento da viscosidade das partículas de pré-polímero moídas, até á viscosidade final pretendida para o pó.

20. Processo consoante qualquer uma das reivindicações 15 a 19, no qual o aumento de viscosidade é

levado a cabo por policondensação em fase sólida num secador.

21. Processo consoante qualquer uma das reivindicações 15 a 20, **caracterizado por** os seus diferentes passos não fazerem intervir nenhum solvente.

22. Processo consoante qualquer uma das reivindicações 15 a 21, no qual a granulometria final do pó de PA seja regulada directamente ajustando a velocidade de moenda.

23. Processo consoante a reivindicação 22, no qual o ajustamento da velocidade de moenda seja feito através de um selector integrado no moinho.

24. Pó cosmético consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado por** conter um aditivo seleccionado de entre os pigmentos, as cargas, os antioxidantes e os aglomerantes de pós.

25. Pó cosmético consoante a reivindicação 24, **caracterizado por conter** sílica em pó.

26. Pó cosmético consoante a reivindicação 24 ou a 25, **caracterizado por** constituir um *blush* ou uma sombra.

27. Utilização de pó consoante qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em revestimentos, pinturas,

composições anticorrosivas, aditivos para papel, tecnologias de aglomeração de pós por fusão ou por sinterização provocadas por uma radiação para fabricar objectos, geles de electroforese, materiais compósitos em multicamada, na indústria da embalagem, em brinquedos, em têxteis, na indústria automóvel e/ou em electrónica.

Lisboa, 19 de Agosto de 2015.