



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0708675-0 A2**

(22) Data de Depósito: 07/03/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



(51) *Int.Cl.:*

A61K 8/37 2006.01
A61Q 19/00 2006.01
A61Q 1/04 2006.01
A61Q 1/06 2006.01
A23P 1/08 2006.01
C08K 5/00 2006.01
C08K 5/11 2006.01
C09D 5/08 2006.01
C09J 191/00 2006.01
C11C 3/00 2006.01
C07C 69/34 2006.01
C07C 69/52 2006.01
C07C 69/593 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO POLIOL ÉSTERES INSATURADOS QUE SOFRERAM METÁTESE**

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2006 US 60/780,125

(73) Titular(es): Elevance Renewable Sciences, Inc

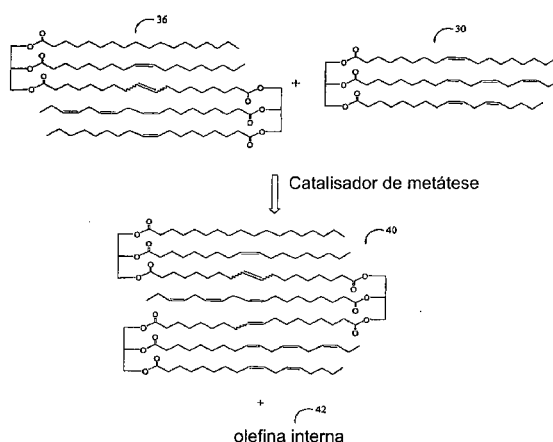
(72) Inventor(es): Diza Pearl Braksmayer, Michael John Tupy, Scott A. Walters, Stephen E. Russell, Timothy A. Murphy

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2007005736 de 07/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/103398 de 13/09/2007

(57) **Resumo:** COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO POLIOL ÉSTERES INSATURADOS QUE SOFRERAM METÁTESE. A presente invenção refere-se a composições similares a petróleo que compreendem poliol ésteres insaturados que sofreram metátese. Também descritas são emulsões compreendendo poliol ésteres insaturados que sofreram metátese. As composições similares a petrolato podem ser usadas como substitutos para petrolato baseado em petróleo. As emulsões podem ser emulsões água-em-óleo e óleo-em-água e podem ser adequadas para uma variedade de usos finais.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO POLIOL ÉSTERES INSATURADOS QUE SOFRERAM METÁTESE**".

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

- 5 O presente pedido de patente reivindica o benefício do Pedido de Patente Provisório U.S. tendo número de série 60/780.125, depositado em 7 de Março de 2006 e intitulado COMPOSITIONS COMPRISING METATHESIZED UNSATURATED POLYOL ESTERS, a descrição do qual é incorporada aqui por referência.

10 ANTECEDENTES

- Petrolato baseado em petróleo e composições de cera são bem conhecidos e são comumente usados em uma variedade de aplicações incluindo, por exemplo, cremes, loções, preparados para o cabelo, cosméticos, velas, pomadas, lubrificantes, adesivos e revestimentos. Em vista da natureza não renovável do petróleo, é altamente desejável proporcionar alternativas que não o petróleo para materiais, tais como petrolatos ou ceras que têm sido historicamente produzidos a partir de petróleo.

SUMÁRIO

- Em um aspecto, a invenção proporciona composições de matéria similares ao petrolato compreendendo polioli ésteres insaturados que sofreram metátese. Em muitas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção são semi-sólidos viscosos em temperatura ambiente e, em muitas modalidades, mostram propriedades que são similares às composições de petrolato derivadas de petróleo, por exemplo, penetração de cone (ASTM D-937), ponto de congelamento (ASTM D-938), ponto de fusão em queda (ASTM D-127) e viscosidade (ASTM D-445/D-2161).

- Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção compreendem um polioli éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado (isto é, incluindo total e parcialmente hidrogenado) que mostra, em si, as propriedades similares ao petrolato desejadas e que pode ser usado em si (ou com a adição de outros ingredientes diversos) como um material similar ao petrolato. Conseqüentemente, em algumas modalidades,

as composições similares ao petrolato consistem essencialmente em ou consistem em um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado. Tipicamente, o grau de hidrogenação (por exemplo, conforme medido através do valor de iodo (IV)) e a extensão de oligomerização do poliol éster que sofreu metátese são controlados para proporcionar um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado tendo propriedades similares ao petrolato.

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção compreendem uma mistura de: (a) um poliol éster insaturado que sofreu metátese; e (b) um poliol éster. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado. As propriedades da composição similares ao petrolato podem ser controladas, por exemplo, variando um ou mais dos seguintes: (a) o grau de hidrogenação do poliol éster insaturado que sofreu metátese, (b) o grau de oligomerização do poliol éster insaturado que sofreu metátese, (c) o grau de hidrogenação do poliol éster e/ou (d) as quantidades relativas de componentes (i) e (ii) na composição.

Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é um óleo vegetal que sofreu metátese, por exemplo, óleo de soja que sofreu metátese, óleo de canola que sofreu metátese, óleo de colza que sofreu metátese, óleo de coco que sofreu metátese, óleo de milho que sofreu metátese, óleo de semente de algodão que sofreu metátese, óleo de oliva que sofreu metátese, óleo de palma que sofreu metátese, óleo de amendoim que sofreu metátese, óleo de açafrão que sofreu metátese, óleo de gergelim que sofreu metátese, óleo de girassol que sofreu metátese, óleo de linhaça que sofreu metátese, óleo de semente de palma que sofreu metátese, óleo de tungue que sofreu metátese e óleo de mamona que sofreu metátese. Em outras modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é uma gordura animal que sofreu metátese, por exemplo, banha que sofreu metátese, sebo que sofreu metátese, gordura de galinha que sofreu metátese (isto é, gordura amarela) e óleo de peixe que sofreu metátese. Misturas dos precedentes podem também ser úteis.

Em modalidades exemplificativas, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado (isto é, incluindo total e parcialmente hidro-

genado). Exemplos representativos incluem óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado, por exemplo, óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado, óleo de canola que sofreu metátese hidrogenado, óleo de colza que sofreu metátese hidrogenado, óleo de coco que sofreu metátese hidrogenado, 5 óleo de milho que sofreu metátese hidrogenado, óleo de semente de algodão que sofreu metátese hidrogenado, óleo de oliva que sofreu metátese hidrogenado, óleo de palma que sofreu metátese hidrogenado, óleo de amendoim que sofreu metátese hidrogenado, óleo de açafrão que sofreu metátese hidrogenado, óleo de gergelim que sofreu metátese hidrogenado, 10 óleo de girassol que sofreu metátese hidrogenado, óleo de linhaça que sofreu metátese hidrogenado, óleo de semente de palma que sofreu metátese hidrogenado, óleo de tungue que sofreu metátese hidrogenado, óleo de mamona que sofreu metátese hidrogenado, banha que sofreu metátese hidrogenado, sebo que sofreu metátese hidrogenado, gordura de galinha que sofreu metátese hidrogenado (isto é, gordura amarela) e óleo de peixe que sofreu metátese hidrogenado. Misturas dos precedentes podem ser também úteis.

Em muitas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese ou poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado compreende um ou mais de monômeros de metátese, dímeros de metátese, 20 trímeros de metátese, tetrâmeros de metátese, pentâmeros de metátese e oligômeros de metátese de ordem superior. Tipicamente, o poliol éster insaturado que sofreu metátese ou poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado compreende uma mistura de monômeros de metátese, dímeros de metátese, 25 trímeros de metátese, tetrâmeros de metátese, pentâmeros de metátese e oligômeros de metátese de ordem superior.

Em muitas modalidades, o componente poliol éster da composição similar ao petrolato compreende um óleo natural, tal como óleo vegetal, óleo de alga ou uma gordura animal. Exemplos de óleos vegetais incluem 30 óleo de canola, óleo de colza, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de oliva, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo

de semente de palma, óleo de tungue, óleo de mamona e similares. Misturas também podem ser úteis. O óleo vegetal pode ser parcialmente hidrogenado, climatizado para o frio ou parcialmente hidrogenado e climatizado para o frio. Em uma modalidade exemplificativa, o óleo vegetal é óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado (RBD).

Em muitas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese ou poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado está presente na composição similar ao petrolato em uma quantidade de cerca de 50% em peso ou menos, por exemplo, cerca de 40% em peso ou menos, cerca de 30% ou menos, cerca de 25% em peso ou menos, cerca de 20% em peso ou menos, cerca de 15% em peso ou menos ou cerca de 10% em peso ou menos. Em uma modalidade exemplificativa, a composição similar ao petrolato compreende cerca de 30% em peso ou menos de óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado e cerca de 70% em peso ou mais de óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado (isto é, RBD). Em outra modalidade exemplificativa, a composição similar ao petrolato compreende cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso de óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado e cerca de 75% em peso a cerca de 95% em peso de óleo de soja.

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção têm uma penetração de cone @ 77°F (25°C) (ASTM D-937) que é similar ao petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições têm uma penetração de cone @ 77°F (25°C) de cerca de 100 dmm a cerca de 300 dmm. Em modalidades exemplificativas, as composições têm uma penetração de cone @ 77°F (25°C) de cerca de 150 dmm a cerca de 160 dmm.

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção têm um ponto de congelamento (ASTM D938) que é similar ao petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições têm um ponto de congelamento de cerca de 37,8° C a 60°C (100°F a cerca de 140°F). Em modalidades exemplificativas, as composições têm um ponto de congelamento de cerca de 40,6° C a 57,2°C (105°F a

cerca de 135°F).

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção têm um ponto de fusão em queda (ASTM D-127) que é similar ao petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições têm um ponto de fusão em queda de cerca de 100° F a
5 cerca de 150° F (37,8° C a 65,6° C).

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção têm uma viscosidade a 98,9°C (210°F) (ASTM D-445 e D-2161) que é similar àquela do petrolato derivado de petróleo. Por exemplo,
10 em algumas modalidades, as composições têm uma viscosidade cinemática de 100 SUS ou menos, mais tipicamente cerca de 40 SUS a cerca de 90 SUS ou cerca de 55 a cerca de 80 SUS.

Composições similares ao petrolato da invenção podem ser usadas, por exemplo, como substitutos para composições de petrolato derivadas de petróleo. Exemplos representativos de aplicações típicas incluem
15 artigos para cuidados pessoais (por exemplo, cosméticos, bálsamo para os lábios, batom, limpadores para as mãos, condicionadores de cabelo, pomadas, produtos para cuidados com o sol, umidificantes, pomadas farmacêuticas, bastões de fragrância e veículos para perfume); plásticos (por exemplo,
20 um auxiliar de processamento para PVC); alimentos (por exemplo, revestimentos para queijo, gordura para assar); telecomunicações (por exemplo, enchimento de cabos ou compostos para vazamento); aplicações industriais (por exemplo, supressão de poeira de cereal, revestimentos preventivos de ferrugem, adesivos, anéis para descarga de vaso sanitário, proteção óssea e
25 revestimentos têxteis).

Em outro aspecto, a invenção proporciona emulsões compreendendo poliol ésteres insaturados que sofreram metátese. O poliol éster insaturado que sofreu metátese pode ser hidrogenado, por exemplo, total ou parcialmente hidrogenado. As emulsões podem ser emulsões óleo-em-água
30 ou emulsões água-em-óleo. A fase oleosa da emulsão pode ter propriedades similares ao petrolato ou pode ser uma cera que sofreu metátese. Em algumas modalidades, as emulsões óleo-em-água compreendem: (a) uma fase

- dispersa compreendendo um poliol éster insaturado que sofreu metátese e (b) uma fase contínua compreendendo água. Em outras modalidades, as emulsões óleo-em-água compreendem (a) uma fase dispersa compreendendo uma mistura de (i) um poliol éster insaturado que sofreu metátese e
- 5 (ii) um poliol éster; e (b) uma fase contínua compreendendo água.

Emulsões da invenção podem ser usadas, por exemplo, como substitutos de emulsões de cera derivadas de petróleo. Exemplos representativos de aplicações para as emulsões da invenção incluem em materiais de construção (por exemplo, revestimentos para aglomerado de partículas de

10 madeira longas e orientadas (OSB) ou fibra plástica em chapas de média densidade, revestimentos para matéria serrada); revestimentos de metal (por exemplo, revestimento deslizante para latas, revestimentos para bobinas)); revestimentos para papelão corrugado; tintas (por exemplo, aditivo para melhorar a resistência ao atrito ou arraste em tintas baseadas em água); fibra

15 de vidro (por exemplo, antibloqueio ou lubrificante); artigos moldados de látex (por exemplo, liberação do molde para luvas ou camisinhas); têxteis (por exemplo, agente de engomagem ou lubrificante de fio); acabamento para pisos (por exemplo, aditivo para conferir resistência ao atrito); filmes flexíveis (por exemplo, auxiliar de processamento); revestimentos (por exemplo, para

20 adicionar repelência à água em manchas de deques ou vernizes de madeira); e revestimento para frutos/vegetais (por exemplo, como um revestimento de barreira à umidade); cosméticos e formulações para cuidados pessoais (por exemplo, loções/cremes para a face, mão e corpo, produtos para cuidados com os lábios, produtos para cuidados com os cabelos como um reves-

25 timento de barreira à umidade ou umidificante).

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A invenção será descrita ainda com relação aos desenhos em anexo, em que números de referência similares foram usados para indicar partes similares e em que:

- 30 A Figura 1 é um esquema exemplificativo da reação de metátese.

A Figura 1A é um esquema exemplificativo da reação de metá-

tese.

A Figura 1B é um esquema exemplificativo da reação de metátese.

A Figura 1C mostra determinadas olefinas internas e cíclicas que podem ser subprodutos das reações de metátese das Figuras 1-1B.

A Figura 2 é uma figura mostrando catalisadores de metátese baseados em rutênio exemplificativos.

A Figura 3 é uma figura mostrando catalisadores de metátese baseados em rutênio exemplificativos.

A Figura 4 é uma figura mostrando catalisadores de metátese baseados em rutênio exemplificativos.

A Figura 5 é uma figura mostrando catalisadores de metátese baseados em rutênio exemplificativos.

A Figura 6 é uma figura mostrando catalisadores de metátese baseados em rutênio exemplificativos.

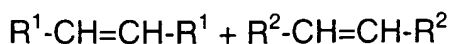
DESCRIÇÃO DETALHADA

Poliol Éster Insaturado Que Sofreu Metátese:

As composições similares ao petrolato e as emulsões da invenção compreendem um poliol éster insaturado que sofreu metátese. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado, por exemplo, parcial ou totalmente hidrogenado.

Um poliol éster insaturado que sofreu metátese refere-se ao produto obtido quando um ou mais ingredientes de poliol éster insaturado são submetidos a uma reação de metátese. Metátese é uma reação catalítica que envolve o intercâmbio de unidades de alquilideno entre compostos contendo uma ou mais ligações duplas (isto é, compostos olefínicos) via a formação e clivagem das ligações duplas carbono-carbono. Metátese pode ocorrer entre duas das mesmas moléculas (freqüentemente referida como autometátese) e/ou pode ocorrer entre duas moléculas diferentes (freqüentemente referida como metátese cruzada). Autometátese pode ser representada esquematicamente conforme mostrado na Equação I.

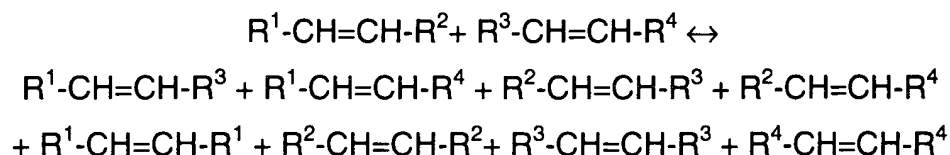




(I)

onde R^1 e R^2 são grupos orgânicos.

Metátese cruzada pode ser representada esquematicamente conforme mostrado na Equação II.

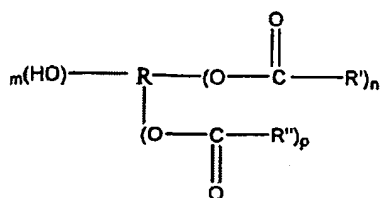


(II)

onde R^1 , R^2 , R^3 e R^4 são grupos orgânicos.

- 5 Quando o poliol éster insaturado compreende moléculas que têm mais de uma ligação dupla carbono-carbono (isto é, um poliol éster poli-insaturado), autometátese resulta em oligomerização do poliol éster insaturado. A reação de autometátese resulta na formação de dímeros de metátese, trímeros de metátese e tetrâmeros de metátese. Oligômeros de metátese
- 10 de ordem superior, tais como pentâmeros de metátese e hexâmeros de metátese, também podem ser formados através de autometátese contínua.

- Como um material de partida, poliol ésteres insaturados que sofreram metátese são preparados a partir de um ou mais poliol ésteres insaturados. Conforme usado aqui, o termo "poliol éster insaturado" refere-se a um
- 15 composto tendo dois ou mais grupos hidroxila, em que pelo menos um dos grupos hidroxila está na forma de um éster e em que o éster tem um grupo orgânico incluindo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. Em muitas modalidades, o poliol éster insaturado pode ser representado pela estrutura geral (I):



(I)

- 20 onde $n \geq 1$;
 $m \geq 0$;
 $p \geq 0$;

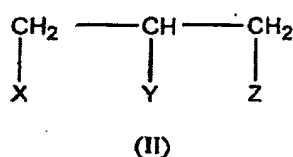
$$(n+m+p) \geq 2;;$$

R é um grupo orgânico;

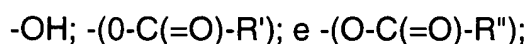
R' é um grupo orgânico tendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono;

5 R'' é um grupo orgânico saturado.

Em muitas modalidades da invenção, o polioli éster insaturado é um polioli éster insaturado de glicerol. Polióis ésteres insaturados de glicerol têm a estrutura geral (II):



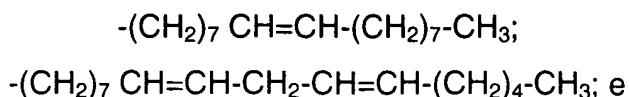
10 onde -X, -Y e -Z são independentemente selecionados do grupo consistindo em:

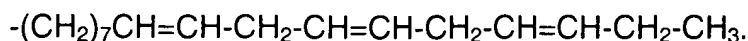


onde -R' é um grupo orgânico tendo pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono e -R'' é um grupo orgânico saturado.

Na estrutura (II), pelo menos um de -X, -Y ou -Z é (O-C(=O)R')-.

Em algumas modalidades, R' é um hidrocarboneto reta ou ramificada tendo cerca de 50 ou menos átomos de carbono (por exemplo, cerca de 36 ou menos átomos de carbono ou cerca de 26 ou menos átomos de carbono) e pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono em sua cadeia. Em algumas modalidades, R' é um hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada tendo cerca de 6 átomos de carbono ou mais (por exemplo, cerca de 10 átomos de carbono ou mais ou cerca de 12 átomos de carbono ou menos) e pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono em sua cadeia. Em algumas modalidades, R' pode ter duas ou mais ligações duplas carbono-carbono em sua cadeia. Em outras modalidades, R' pode ter três ou mais ligações duplas carbono-carbono em sua cadeia. Em modalidades exemplificativas, R' tem 17 átomos de carbono e 1 a 3 ligações duplas carbono-carbono em sua cadeia. Exemplos representativos de R' incluem:





Em algumas modalidades, R" é um hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada tendo cerca de 50 ou menos átomos de carbono (por exemplo, cerca de 36 ou menos átomos de carbono ou cerca de 26 ou menos átomos de carbono). Em algumas modalidades, R" é um hidrocarboneto de cadeia reta ou ramificada tendo cerca de 6 átomos de carbono ou mais (por exemplo, cerca de 10 átomos de carbono ou mais ou cerca de 12 átomos de carbono ou mais). Em modalidades exemplificativas, R" tem 15 átomos de carbono ou 17 átomos de carbono.

Fontes de poliol ésteres insaturados de glicerol incluem óleos sintéticos, óleos naturais (por exemplo, óleos vegetais, óleos de alga e gorduras animais), combinações desses e similares. Exemplos representativos de óleos vegetais incluem óleo de canola, óleo de colza, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de oliva, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo de semente de palma, óleo de tungue, óleo de mamona, combinações desses e similares. Exemplos representativos de gorduras animais incluem banha, sebo, gordura de galinha, gordura amarela, óleo de peixe, combinações desses e similares. Um exemplo representativo de um óleo sintético inclui resina líquida, o qual é um subproduto da fabricação de polpa de madeira.

Em uma modalidade exemplificativa, o óleo vegetal é óleo de soja, por exemplo, óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado (isto é, óleo de soja RBD). Óleo de soja é um poliol éster insaturado de glicerol que compreende, tipicamente, cerca de 95% em peso ou mais (por exemplo, 99% em peso ou mais) de triglicerídeos de ácidos graxos. Ácidos graxos principais nos poliol ésteres de óleo de soja incluem ácidos graxos saturados, por exemplo, ácido palmítico (ácido hexadecanóico) e ácido esteárico (ácido octadecanóico) e ácidos graxos insaturados, por exemplo, ácido oleico (ácido 9-octadecenóico), ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienóico) e ácido linolênico (ácido 9-octadecatrienóico). Óleo de soja é um óleo vegetal altamente insaturado com muitas das moléculas de tri glicerídeo tendo pelo

menos dois ácidos graxos insaturados (isto é, um triglicerídeo poliinsaturado).

Em modalidades exemplificativas, o óleo vegetal é óleo de soja, por exemplo, refinado. Em modalidades exemplificativas, um poliol éster insaturado sofreu autometátese na presença de um catalisador de metátese para formar uma composição que sofreu metátese. Em muitas modalidades, a composição que sofreu metátese compreende um ou mais de: monômeros de metátese, dímeros de metátese, trímeros de metátese, tetrâmeros de metátese, pentâmeros de metátese e oligômeros de metátese de ordem superior (por exemplo, hexâmeros de metátese). Um dímero de metátese refere-se a um composto formado quando duas moléculas de poliol éster insaturado são covalentemente ligadas uma à outra através de uma reação de autometátese. Em muitas modalidades, o peso molecular do dímero de metátese é maior do que o peso molecular das moléculas de poliol éster insaturado individuais a partir das quais o dímero é formado. Um trímero de metátese refere-se a um composto formado quando três moléculas de poliol éster insaturado são covalentemente ligadas juntas através de reações de metátese. Em muitas modalidades, um trímero de metátese é formado através de metátese cruzada de um dímero de metátese com um poliol éster insaturado. Um tetrâmero de metátese refere-se a um composto formado quando quatro moléculas de poliol éster insaturado são covalentemente ligadas juntas através de reações de metátese. Em muitas modalidades, um tetrâmero de metátese é formado através de metátese cruzada de um trímero de metátese com um poliol éster insaturado. Tetrâmeros de metátese também podem ser formados, por exemplo, através de metátese cruzada de dois dímeros de metátese. Produtos de metátese de ordem superior também podem ser formados. Por exemplo, pentâmeros de metátese e hexâmeros de metátese podem também ser formados.

Um esquema de reação de metátese exemplificativo é mostrado nas Figuras 1-1B. Conforme mostrado na Figura 1, triglicerídeo 30 e triglicerídeo 32 sofrem autometátese na presença de um catalisador de metátese para formar o dímero de metátese 36 e a olefina interna 38. Conforme mos-

trado na Figura 1A, o dímero de metátese 36 pode ainda reagir com outra molécula de triglicerídeo 30 para formar um trímero de metátese 40 e olefina interna 42. Conforme mostrado na Figura 1B, o trímero de metátese 40 pode ainda reagir com outra molécula de triglicerídeo 30 para formar o tetrâmero de metátese 44 e olefina interna 46. Dessa forma, a autometátese resulta na formação de uma distribuição de monômeros de metátese, dímeros de metátese, trímeros de metátese, tetrâmeros de metátese e oligômeros de metátese de ordem superior. Também estão presentes, tipicamente, monômeros de metátese, os quais podem compreender triglicerídeo não-reagido ou triglicerídeo que tenha reagido na reação de metátese, mas não formou um oligômero. A reação de autometátese também resulta na formação de compostos de olefina interna que podem ser lineares ou cíclicos. A Figura 1C mostra exemplos representativos de determinadas olefinas internas cíclicas 38, 42, 46 que podem ser formadas durante uma reação de autometátese. Se o poliol éster que sofreu metátese é hidrogenado, as olefinas cíclicas e lineares serão, tipicamente, convertidas aos hidrocarbonetos cíclicos e lineares saturados correspondentes. As olefinas lineares/cíclicas e hidrocarbonetos lineares/cíclicos saturados podem permanecer no poliol éster que sofreu metátese ou eles podem ser removidos ou parcialmente removidos do poliol éster que sofreu metátese usando técnicas de extração conhecidas. Deverá ser entendido que a Figura 1 proporciona modalidades meramente exemplificativas de esquemas de reação de metátese e composições que podem resultar da mesma.

As quantidades relativas de monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e oligômeros de ordem superior podem ser determinadas através de análise química do poliol éster que sofreu metátese incluindo, por exemplo, através de cromatografia de líquido, especificamente cromatografia por permeação de gel (GPC). Por exemplo, a quantidade relativa de monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e oligômeros de unidade superior podem ser caracterizadas, por exemplo, em termos de "área %" ou % em peso. Isto é, uma área percentual de um cromatógrafo de GPC pode ser correlacionada ao percentual em peso. Em algumas modalidades, o poli-

- ol éster insaturado que sofreu metátese compreende pelo menos cerca de 30% de área ou % em peso de tetrâmeros e/ou outros oligômeros de unidade superior ou pelo menos cerca de 40% de área ou % em peso de tetrâmeros e/ou outros oligômeros de unidade superior. Em algumas modalidades, o
- 5 poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende não mais do que cerca de 60% de área ou % em peso de tetrâmeros e/ou outros oligômeros de unidade superior ou não mais do que cerca de 50% de área ou % em peso de tetrâmeros e/ou outros oligômeros de unidade superior. Em outras modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende não
- 10 mais do que cerca de 1% de área ou % em peso de tetrâmeros e/ou outros oligômeros de unidade superior. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende pelo menos cerca de 5% de área ou % em peso de dímeros ou pelo menos cerca de 15% de área ou % em peso de dímeros. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado
- 15 que sofreu metátese compreende não mais do que cerca de 25% de área ou % em peso de dímeros. Em algumas dessas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende não mais do que cerca de 20% de área ou % em peso de dímeros ou não mais do que cerca de 10% de área ou % em peso de dímeros. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende pelo menos cerca de 1% de área
- 20 ou % em peso de trímeros. Em algumas dessas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende pelo menos cerca de 10% de área ou % em peso de trímeros. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende não mais do que cerca de 20% de área ou % em peso de trímeros ou não mais do que cerca de 10% de área ou % em peso de trímeros. De acordo com algumas dessas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese compreende não mais do que 1% de área ou % em peso de trímeros.
- 25

- Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado é parcialmente
- 30 mente hidrogenado antes de sofrer metátese. Por exemplo, em algumas modalidades, o óleo de soja é parcialmente hidrogenado para obter um valor de iodo (IV) de cerca de 120 ou menos antes de sujeição do óleo de soja

parcialmente hidrogenado à metátese.

Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado tem um valor de iodo (IV) de cerca de 100 ou menos, por exemplo, cerca de 90 ou menos, cerca de 80 ou menos, cerca de 70 ou menos, cerca de 60 ou menos, cerca de 50 ou menos, cerca de 40 ou menos, cerca de 30 ou menos, cerca de 20 ou menos, cerca de 10 ou menos, cerca de 5 ou menos.

Método de fabricação do poliol éster insaturado que sofreu metátese

A autometátese de poliol ésteres insaturados é, tipicamente, conduzida na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de um catalisador de metátese. O termo "catalisador de metátese" inclui qualquer catalisador ou sistema de catalisador que catalisa uma reação de metátese. Qualquer catalisador de metátese conhecido ou futuramente desenvolvido pode ser usado, sozinho ou em combinação com um ou mais catalisadores adicionais. Catalisadores de metátese exemplificativos incluem catalisadores de carbeno de metal baseados em metais de transição, por exemplo, rutênio, molibdênio, ósmio, cromo, rênio e tungstênio. Fazendo referência à Figura 2, catalisadores de metátese baseados em rutênio exemplificativos incluem aqueles representados pelas estruturas 12 (comumente conhecidos como catalisadores de Grubbs), 14 e 16. Fazendo referência à Figura 3, as estruturas 18, 20, 22, 24, 26 e 28 representam catalisadores de metátese baseados em rutênio adicionais. Fazendo referência à Figura 4, as estruturas 60, 62, 64, 66 e 68 representam catalisadores de metátese baseados em rutênio adicionais. Fazendo referência à Figura 5, os catalisadores C627, C682, C697, C712 e C827 representam outros catalisadores baseados em rutênio adicionais. Fazendo referência à Figura 6, as estruturas gerais 50 e 52 representam catalisadores de metátese baseados em rutênio adicionais do tipo reportado em *Chemical & Engineering News*; 12 de Fevereiro de 2007, nas páginas 37-47. Nas estruturas das Figuras 2-6, Ph é fenila, Mes é mesitila, py é piridina, Cp é ciclopentila e Cy é ciclohexila. Técnicas para uso dos catalisadores de metátese são conhecidos na técnica (vide, por exemplo, Patentes U.S. Nos. 7.102.047; 6.794.534; 6.696.597; 6.414.097;

6.306.988; 5.922.863; 5.750.815; e catalisadores de metátese com ligantes na Publicação U.S. No. 2007/0004917 A1). Catalisadores de metátese conforme mostrado, por exemplo, nas Figuras 2-5 são fabricados pela Materia, Inc. (Pasadena, CA).

- 5 Catalisadores de metátese exemplificativos adicionais incluem, sem limitação, complexos de carbeno de metal selecionados do grupo consistindo em molibdênio, ósmio, cromo, rênio e tungstênio. O termo "complexo" refere-se a um átomo de metal, tal como um átomo de metal de transição, com pelo menos um ligante ou agente de formação de complexo coordenado ou ligado ao mesmo. Tal ligante é, tipicamente, uma base de Lewis
- 10 em complexos de carbeno de metal úteis para metátese de alcino ou alceno. Exemplos típicos de tais ligantes incluem fosfinas, haleto e carbenos estabilizados. Alguns catalisadores de metátese podem empregar múltiplos metais ou co-catalisadores de metal (por exemplo, um catalisador compreendendo
- 15 um haleto de tungstênio, um composto de tetraalquil estanho e um composto de organoalumínio).

- Um catalisador imobilizado pode ser usado para o processo de metátese. Um catalisador imobilizado é um sistema compreendendo um catalisador e um suporte, o catalisador associado ao suporte. Associações exemplificativas entre o catalisador e o suporte podem ocorrer por meio de
- 20 ligações químicas ou interações fracas (por exemplo, ligações de hidrogênio, interações de doador-aceitador) entre o catalisador ou quaisquer porções do mesmo e o suporte ou quaisquer porções do mesmo. Suporte se destina a incluir qualquer material adequado para suportar o catalisador. Tipicamente,
- 25 catalisadores imobilizados são catalisadores em fase sólida que atuam sobre reagentes e produtos em fase gasosa ou líquida. Suportes exemplificativos são polímeros, sílica ou alumina. Tal catalisador imobilizado pode ser usado em um processo de fluxo. Um catalisador imobilizado pode simplificar a purificação de produtos e recuperação do catalisador de modo que reciclagem
- 30 do catalisador pode se tornar mais conveniente.

O processo de metátese pode ser conduzido sob quaisquer condições adequadas para produzir os produtos de metátese desejado. Por e-

xemplo, estequiometria, atmosfera, solvente, temperatura e pressão podem ser selecionados para produzir um produto desejado e minimizar subprodutos indesejáveis. O processo de metátese pode ser conduzido sob uma atmosfera inerte. Similarmente, se um reagente é fornecido como um gás, um diluente gasoso inerte pode ser usado. A atmosfera inerte ou diluente gasoso inerte é, tipicamente, um gás inerte, significando que o gás não interage com o catalisador de metátese para impedir substancialmente a catálise. Por exemplo, gases inertes particulares são selecionados do grupo consistindo em hélio, néon, argônio, nitrogênio e combinações dos mesmos.

10 Similarmente, se um solvente é usado, o solvente escolhido pode ser selecionado para ser substancialmente inerte com relação ao catalisador de metátese. Por exemplo, solventes substancialmente inertes incluem, sem limitação, hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno, xilenos, etc.; hidrocarbonetos aromáticos halogenados, tais como clorobenzeno e diclorobenzeno; solventes alifáticos, incluindo pentano, hexano, heptano, ciclohexano; etc.; e alcanos clorados, tais como diclorometano, clorofórmio, dicloroetano, etc.

 Em determinadas modalidades, um ligante pode ser adicionado à mistura de reação de metátese. Em muitas modalidades usando um ligante, o ligante é selecionado para ser uma molécula que estabiliza o catalisador e pode, assim, proporcionar um número de turnover aumentado para o catalisador. Em alguns casos, o ligante pode alterar a seletividade da reação e distribuição de produto. Exemplos de ligantes que podem ser usados incluem ligantes de base de Lewis, tais como, sem limitação, trialquilfosfinas, por exemplo, triciclohexil fosfina e tributil fosfina; triarilfosfinas, tal como trifenil fosfina; diarilalquil fosfinas, tal como difenilciclohexil fosfina; piridinas, tais como 2,6-dimetilpiridina, 2,4,6-trimetilpiridina; bem como óxidos de fosfina e fosfinitas. Aditivos também podem estar presentes durante metátese que aumentam a expectativa de vida do catalisador.

30 Qualquer quantidade útil do catalisador de metátese selecionado pode ser usada no processo. Por exemplo, a proporção molar do poliol éster insaturado para catalisador pode oscilar de cerca de 5:1 a cerca de

10.000.000:1 ou de cerca de 50:1 a 500.000:1. Em algumas modalidades, uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 10 ppm ou cerca de 2 ppm a cerca de 5 ppm do catalisador de metátese por ligação dupla da composição de iniciação (isto é, em uma base mol/mol) é usada.

5 A temperatura da reação de metátese pode ser uma variável que controla a taxa onde a temperatura é selecionada para proporcionar um produto desejado em uma taxa acelerada. A temperatura de metátese pode ser maior do que -40 °C, pode ser maior do que -20 °C e é, tipicamente, maior do que cerca de 0 °C ou maior do que cerca de 20 °C. Tipicamente, a tem-
10 peratura da reação de metátese é menor do que cerca de 150 °C, tipicamente menor do que cerca de 120 °C. Uma faixa de temperatura exemplificativa para a reação de metátese oscila de cerca de 20 °C a cerca de 120 °C.

 A reação de metátese pode ocorrer sob qualquer pressão desejada. Tipicamente, será desejável manter uma pressão total que é alta o bastante para manter o reagente de metátese cruzada em solução. Portanto, à
15 medida que o peso molecular do reagente de metátese cruzada aumenta, a faixa de pressão mínima, tipicamente, diminui, uma vez que o ponto de ebulição do reagente de metátese cruzada aumenta. A pressão total pode ser selecionada para ser maior do que cerca de 10 kPa, em algumas modalidades maior do que cerca de 30 kPa ou maior do que cerca de 100 kPa. Tipi-
20 camente, a pressão de reação não é maior do que cerca de 7000 kPa, em algumas modalidades não maior do que cerca de 3000 kPa. Uma faixa de pressão exemplificativa para a reação de metátese é de cerca de 100 kPa a cerca de 3000 kPa.

25 Em algumas modalidades, a reação de metátese é catalisada por um sistema contendo um componente de metal de transição e um de não-transição. O número maior e mais ativo de sistemas de catalisador são derivados de metais de transição do Grupo VIA, por exemplo, tungstênio e molibdênio.

30 Hidrogenação

 Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado é parcialmente hidrogenado antes de ser submetido à reação de metátese. Hidroge-

nação parcial do poliol éster insaturado reduz o número de ligações duplas que estão disponíveis para a subsequente reação de metátese. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado sofre metátese para formar um poliol éster insaturado que sofreu metátese e o poliol éster insaturado que sofreu metátese é, então, hidrogenado (por exemplo, parcial ou totalmente hidrogenado) para formar um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.

Hidrogenação pode ser conduzida de acordo com qualquer método conhecido para hidrogenação de compostos contendo ligação dupla, tais como óleos vegetais. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado ou poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado na presença de um catalisador de níquel que tenha sido quimicamente reduzido com hidrogênio a um estado ativo. Exemplos comerciais de catalisadores de hidrogenação suportados sobre níquel incluem aqueles comercialmente disponíveis sob as designações comerciais "NYSOFACT", "NYSOSEL" e "NI 5248 D" (da Englehard Corporation, Iselin, NH). Catalisadores de hidrogenação de níquel suportados adicionais incluem aqueles comercialmente disponíveis sob as designações comerciais "PRICAT 9910", "PRICAT 9920", "PRICAT 9908", "PRICAT 9936" (da Johnson Matthey Catalysts, Ward Hill, MA).

Em algumas modalidades, o catalisador de hidrogenação compreende, por exemplo, níquel, cobre, paládio, platina, molibdênio, ferro, rutênio, ósmio, ródio ou irídio. Combinações de metais também podem ser usadas. Catalisadores úteis podem ser heterogêneos ou homogêneos. Em algumas modalidades, os catalisadores são catalisadores de níquel suportados ou do tipo níquel em esponja.

Em algumas modalidades, o catalisador de hidrogenação compreende níquel que tenha sido quimicamente reduzido com hidrogênio para um estado ativo (isto é, níquel reduzido) proporcionado sobre um suporte. Em algumas modalidades, o suporte compreende sílica porosa (por exemplo, kieselguhr, infusorial, diatomácea ou terra silicosa) ou alumina. Os catalisadores são caracterizados por uma alta área de superfície de níquel por grama de níquel.

Em algumas modalidades, as partículas do catalisador de níquel suportado são dispersas em um meio protetor compreendendo triacil glicerídeo endurecido, óleo comestível ou sebo. Em uma modalidade exemplificativa, o catalisador de níquel suportado é disperso no meio protetor em um nível de cerca de 22% em peso de níquel.

Em algumas modalidades, os catalisadores de níquel suportados são do tipo reportado na Patente U.S. No. 3.351.566 (Taylor et al). Esses catalisadores compreendem níquel-sílica sólidos tendo uma alta área de superfície de níquel de 45 a 60 metros quadrados por grama e uma área de superfície total de 225 a 300 metros quadrados por grama. Os catalisadores são preparados através de precipitação dos íons de níquel e silicato de solução, tal como hidro-silicato de níquel, sobre partículas de sílica porosas em proporções tais que o catalisador ativado contém 25% em peso a 50% em peso de níquel e um teor total de sílica de 30% em peso a 90% em peso. As partículas são ativadas através de calcinação em ar a 315,5°C a 482,2°C (600°F a 900°F), então, redução com hidrogênio.

Catalisadores úteis tendo um alto teor de níquel são descritos no EP 0 168 091, em que o catalisador é feito através de precipitação de um composto de níquel. Um composto de alumínio solúvel é adicionado à pasta do composto de níquel precipitado enquanto o precipitado está maturando. Após redução do precursor de catalisador resultante, o catalisador reduzido tem, tipicamente, uma área de superfície de níquel da ordem de 90 a 150 metros quadrados por grama de níquel total. Os catalisadores têm uma proporção atômica de níquel:alumínio na faixa de 2 a 10 e têm um teor total de níquel de mais de 10 a cerca de 66% em peso.

Catalisadores de níquel/alumina/sílica de alta atividade úteis são descritos no EP 0 167 201. Os catalisadores reduzidos têm uma alta área de superfície do níquel por grama de níquel total no catalisador.

Catalisadores de hidrogenação de níquel/sílica úteis são descritos na Patente U.S. No. 6.846.772. Os catalisadores são produzidos através de aquecimento de uma pasta de sílica em partículas (por exemplo, kieselguhr) em uma solução de carbonato de amina/níquel aquosa durante um

período total de pelo menos 200 minutos em um pH acima de 7,5, seguido por filtração, lavagem, secagem e opcionalmente calcinação. Os catalisadores de hidrogenação de níquel/sílica são reportados como tendo propriedades de filtração aperfeiçoadas. A Patente U.S. No. 4.490.480 reporta catalisadores de hidrogenação de níquel/alumina com alta área de superfície tendo um teor total de níquel de 5% a 40% em peso.

Exemplos comerciais de catalisadores de hidrogenação de níquel suportados incluem aqueles disponíveis sob as designações comerciais NYSOFACT", "NYSOSEL" e "NI 5248 D" (da Englehard Corporation, Iselin, NH). Catalisadores de hidrogenação de níquel suportado adicionais incluem aqueles comercialmente disponíveis sob as designações comerciais "PRICAT 9910", "PRICAT 9920", "PRICAT 9908", "PRICAT 9936" (da Johnson Matthey Catalysts, Ward Hill, MA).

A hidrogenação pode ser realizada em um processo em batelada ou contínuo e pode ser hidrogenação parcial ou hidrogenação completa. Em um processo em batelada representativo, um vácuo é empurrado no espaço do topo de um vaso de reação agitado e o vaso de reação é carregado com o material a ser hidrogenado (por exemplo, óleo de soja RBD ou óleo de soja RDB que sofreu metátese). O material é, então, aquecido para uma temperatura desejada. Tipicamente, a temperatura oscila de cerca de 50 °C a 350 °C, por exemplo, cerca de 100 °C a 300 °C ou cerca de 150 °C a 250 °C. A temperatura desejada pode variar, por exemplo, com a pressão do gás hidrogênio. Tipicamente, uma maior pressão de gás hidrogênio requererá uma menor temperatura. Em um recipiente separado, o catalisador de hidrogenação é pesado em um vaso de mistura e transformado em pasta em uma pequena quantidade do material a ser hidrogenado (por exemplo, óleo de soja RBD ou óleo de soja RDB que sofreu metátese). Quando o material a ser hidrogenado atinge a temperatura desejada, a pasta de catalisador de hidrogenação é adicionada ao vaso de reação. Gás hidrogênio é, então, bombeado no vaso de reação para obter uma pressão desejada do gás H₂. Tipicamente, a pressão do gás H₂ oscila de cerca de 204,7 kPa a 20,8 mPa (15 a 3000 psig), por exemplo, cerca de 204,7 kPa a 721,8 kPa (15 psig a 90

psig). À medida que a pressão do gás aumenta, equipamento de processamento em alta pressão mais especializado pode ser requerido. Sob essas condições, a reação de hidrogenação começa e a temperatura é deixada aumentar para a temperatura de hidrogenação desejada (por exemplo, cerca de 120°C a 200°C), onde ela é mantida através de resfriamento da massa de reação, por exemplo, com bobinas de resfriamento. Quando o grau de hidrogenação desejado é atingido, a massa de reação é esfriada para a temperatura de filtração desejada.

A quantidade de catalisadores de hidrogenação é, tipicamente, selecionada em vista de uma série de fatores incluindo, por exemplo, o tipo de catalisador de hidrogenação usado, a quantidade de catalisador de hidrogenação usado, o grau de insaturação no material a ser hidrogenado, a taxa de hidrogenação desejada, o grau de hidrogenação desejado (por exemplo, conforme medido pelo valor de iodo (IV)), a pureza do reagente e a pressão do gás H₂. Em algumas modalidades, o catalisador de hidrogenação é usado em uma quantidade de cerca de 10% em peso ou menos, por exemplo, cerca de 5% em peso ou menos ou cerca de 1% em peso ou menos.

Após hidrogenação, o catalisador de hidrogenação pode ser removido do produto hidrogenado usando técnicas conhecidas, por exemplo, através de filtração. Em algumas modalidades, o catalisador de hidrogenação é removido usando um filtro com placa e armação, tais como aqueles comercialmente disponíveis da Sparkler Filters, Inc., Conroe TX. Em algumas modalidades, a filtração é realizada com o auxílio de pressão ou um vácuo. De forma a melhorar o desempenho de filtração, um auxiliar de filtro pode ser usado. Um auxiliar de filtro pode ser adicionado ao produto que sofreu metátese diretamente ou ele pode ser aplicado ao filtro. Exemplos representativos de auxiliares de filtração incluem terra diatomácea, sílica, alumina e carbono. Tipicamente, o auxiliar de filtração é usado em uma quantidade de cerca de 10% em peso ou menos, por exemplo, cerca de 5% em peso ou menos ou cerca de 1% em peso ou menos. Outras técnicas de filtração e auxiliares de filtração também podem ser empregados para remover o catalisador de hidrogenação usado. Em outras modalidades, o catali-

sador de hidrogenação é removido usando centrifugação, seguido por decantação do produto.

Composições similares ao petrolato

Composições similares ao petrolato da invenção compreendem
5 um poliol éster insaturado que sofreu metátese. Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado. Hidrogenação pode ser hidrogenação parcial ou hidrogenação total. O grau de hidrogenação pode ser controlado de forma a obter as propriedades desejadas. Por exemplo, à medida que o grau de hidrogenação aumenta, o ponto de fusão
10 da composição aumenta, proporcionando uma composição que é mais similar a um sólido (isto é, mais dura) em temperatura ambiente.

Em algumas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado em si tem propriedades similares ao petrolato. Em algumas modalidades, a composição similar ao petrolato compreende uma
15 mistura de: (a) um poliol éster insaturado que sofreu metátese; e (b) um poliol éster. Em muitas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado (por exemplo, parcialmente hidrogenado ou totalmente hidrogenado). Tipicamente, nessas modalidades, o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado é um sólido ou semi-sólido de alta viscosi-
20 dade (por exemplo, uma cera) em temperatura ambiente e o poliol éster é um líquido em temperatura ambiente. Quando misturados juntos, os dois materiais formam uma composição que tem propriedades similares ao petrolato.

O poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado e o
25 poliol éster podem ser misturados em quantidades desejadas para formar uma composição similar ao petrolato da invenção tendo as propriedades similares ao petrolato desejadas. Tipicamente, à medida que a quantidade de poliol éster que sofreu metátese hidrogenado na composição aumenta, a viscosidade da composição similar ao petrolato resultante aumenta. Em al-
30 gumas modalidades, o poliol éster que sofreu metátese hidrogenado está presente em uma quantidade de até cerca de 75% em peso, por exemplo, até cerca de 50% em peso, até cerca de 40% em peso, até cerca de 35%

em peso, até cerca de 30% em peso ou até cerca de 25% em peso. Em modalidades exemplificativas, o poliol éster que sofreu metátese hidrogenado está presente em uma quantidade de cerca de 5% em peso a cerca de 50% em peso ou de cerca de 5% em peso a 25% em peso.

- 5 Exemplos representativos de poliol ésteres para uso nas composições similares ao petrolato incluem óleos naturais, por exemplo, óleos vegetais, óleos de alga, gorduras animais ou misturas dos mesmos. Exemplos representativos de óleos vegetais incluem óleo de canola, óleo de colza, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de oliva, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo de semente de palma, óleo de tungue, óleo de mamona e similares e misturas dos mesmos. Exemplos de gorduras animais incluem banha, sebo, gordura de galinha (gordura amarela), óleo de peixe e misturas dos mesmos. Óleos naturais preferidos são líquidos em temperatura ambiente e são estáveis com o tempo. Em uma modalidade exemplificativa, o óleo natural é óleo de soja refinado, alvejado e desodori-
- 10 de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo de semente de palma, óleo de tungue, óleo de mamona e similares e misturas dos mesmos. Exemplos de gorduras animais incluem banha, sebo, gordura de galinha (gordura amarela), óleo de peixe e misturas dos mesmos. Óleos naturais preferidos são líquidos em temperatura ambiente e são estáveis com o tempo. Em uma modalidade exemplificativa, o óleo natural é óleo de soja refinado, alvejado e desodori-
- 15 zado (isto é, óleo de soja RBD). Óleo de soja RBD adequado pode ser obtido comercialmente da Cargill, Incorporated. (Minneapolis, MN).

- Em algumas modalidades, o óleo natural pode ser hidrogenado (por exemplo, total ou parcialmente hidrogenado) de forma a melhorar a estabilidade do óleo ou modificar sua viscosidade ou outras propriedades. Métodos representativos para hidrogenação de óleos naturais são conhecidos na técnica e são discutidos aqui. Por exemplo, hidrogenação de determinados óleos vegetais é reportada no Capítulo 11 de Bailey, A.E.; *Baileys Industrial Oil and Fat Products; Volume 2: Edible Oil & Fat Products: Oils and Oil Seeds*; 5ª Edição (1996) editado por Y.H. Hui (ISBN 0-471-59426-1). Em algumas modalidades, o óleo natural é óleo de soja RBD que foi ligeiramente hidrogenado para obter um valor de iodo (IV) de cerca de 100 ou mais, por exemplo, cerca de 100 a cerca de 110. óleo de soja RBD ligeiramente hidrogenado adequado está comercialmente disponível da Cargill, Incorporated (Minneapolis, MN).
- 20 (por exemplo, total ou parcialmente hidrogenado) de forma a melhorar a estabilidade do óleo ou modificar sua viscosidade ou outras propriedades. Métodos representativos para hidrogenação de óleos naturais são conhecidos na técnica e são discutidos aqui. Por exemplo, hidrogenação de determinados óleos vegetais é reportada no Capítulo 11 de Bailey, A.E.; *Baileys Industrial Oil and Fat Products; Volume 2: Edible Oil & Fat Products: Oils and Oil Seeds*; 5ª Edição (1996) editado por Y.H. Hui (ISBN 0-471-59426-1). Em algumas modalidades, o óleo natural é óleo de soja RBD que foi ligeiramente hidrogenado para obter um valor de iodo (IV) de cerca de 100 ou mais, por exemplo, cerca de 100 a cerca de 110. óleo de soja RBD ligeiramente hidrogenado adequado está comercialmente disponível da Cargill, Incorporated (Minneapolis, MN).
- 25 *trial Oil and Fat Products; Volume 2: Edible Oil & Fat Products: Oils and Oil Seeds*; 5ª Edição (1996) editado por Y.H. Hui (ISBN 0-471-59426-1). Em algumas modalidades, o óleo natural é óleo de soja RBD que foi ligeiramente hidrogenado para obter um valor de iodo (IV) de cerca de 100 ou mais, por exemplo, cerca de 100 a cerca de 110. óleo de soja RBD ligeiramente hidrogenado adequado está comercialmente disponível da Cargill, Incorporated (Minneapolis, MN).
- 30 genado adequado está comercialmente disponível da Cargill, Incorporated (Minneapolis, MN).

Em algumas modalidades, o óleo natural é climatizado para o

frio. Climatização para o frio refere-se ao processo de: (1) remoção de ceras e outros constituintes de não-triglicerídeo, (2) remoção de triglicerídeos com elevado ponto de fusão que ocorrem naturalmente e (3) remoção de triglicerídeos com elevado ponto de fusão formados durante a hidrogenação parcial. A climatização para o frio pode ser acompanhado por métodos conhecidos incluindo, por exemplo, resfriamento do óleo em uma taxa controlada de forma a causar cristalização dos componentes com maior ponto de fusão que têm de ser removidos do óleo. Os componentes com elevado ponto de fusão cristalizados são, então, removidos do óleo através de filtração, resultando em óleo climatizado para o frio. Óleo de soja climatizado para o frio está comercialmente disponível da Cargill, Incorporated (Minneapolis, MN).

Em algumas modalidades, o poliol éster pode compreender uma mistura de dois ou mais óleos naturais. Por exemplo, em algumas modalidades, o poliol éster pode compreender uma mistura de óleo de soja totalmente hidrogenado e óleo de soja parcialmente ou não-hidrogenado. Em outras modalidades, o poliol éster pode compreender uma mistura de óleo de soja parcialmente hidrogenado e óleo de soja não-hidrogenado. Em ainda outras modalidades, o poliol éster pode compreender uma mistura de dois ou mais diferentes óleos naturais, por exemplo, uma mistura de óleo de soja e óleo de mamona. Em modalidades exemplificativas, a composição similar ao petrolato compreende uma mistura de: (i) um óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado; e (ii) um óleo vegetal. Por exemplo, em algumas modalidades, a composição similar ao petrolato compreende uma mistura de (i) óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado (HMSBO); e (ii) óleo de soja. Em algumas modalidades, o óleo de soja é parcialmente hidrogenado, por exemplo, tendo um valor de iodo (IV) de cerca de 80 a 120.

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato da invenção têm um valor de iodo (IV) que oscila de cerca de 5 a cerca de 100, mais tipicamente oscilando de cerca de 20 a cerca de 100. Em algumas modalidades, o valor de iodo oscila de cerca de 70 a cerca de 90.

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato têm uma penetração de cone @ 77°F (25°C) (ASTM D-937) que é similar

ao petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições podem ter uma penetração de cone @ 77°F (25°C) de cerca de 100 dmm a cerca de 300 dmm. Em modalidades exemplificativa, as composições têm uma penetração de cone @ 77°F (25°C) de cerca de 150 dmm a cerca de 160 dmm.

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato têm um ponto de congelamento (ASTM D-938) que é similar ao petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições podem ter um ponto de congelamento de cerca de 37,8°C a 60°C (100°F a cerca de 140°F). Em modalidades exemplificativas, as composições têm um ponto de congelamento de cerca de 40,6°C a 57,2°C (105°F a cerca de 135°F).

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato têm um ponto de fusão em queda (ASTM D-127) que é similar ao petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições podem ter um ponto de fusão em queda de cerca de 37,8°C a 65,6°C (100°F a cerca de 150°F).

Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato têm uma viscosidade a 98,9°C (210°F) (ASTM D-445 e D-2161) que é similar àquela do petrolato derivado de petróleo. Por exemplo, em algumas modalidades, as composições têm uma viscosidade cinemática de cerca de 100 SUS ou menos, mais tipicamente cerca de 40 SUS a cerca de 90 SUS ou cerca de 55 a cerca de 80 SUS.

Método de fabricação de composições similares ao petrolato

Uma composição similar ao petrolato compreendendo uma mistura de (i) um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado e (ii) um poliol éster pode ser preparada, por exemplo, através do processo geral a seguir. Primeiro, o poliol éster (por exemplo, óleo de soja) é aquecido para uma temperatura de cerca de 37,8°C a 65,6°C (100°F a 150°F). Em seguida, o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado (por exemplo, óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado) é adicionado ao poliol éster e os dois materiais são misturados juntos para formar uma composição uni-

forme. Ingredientes opcionais, tais como estabilizantes, podem ser adicionados em algumas modalidades. Após mistura completa, a mistura resultante é deixada esfriar, quando do que ela forma a composição similar ao petrolato.

Estabilizantes

- 5 Em algumas modalidades, as composições similares ao petrolato ainda incluem um ou mais estabilizantes. Estabilizantes representativos incluem antioxidantes (por exemplo, tocoferóis ou BHT) ou emulsificantes. Tipicamente, estabilizantes são adicionados em uma quantidade de menos de cerca de 2% em peso, embora outras quantidades também possam ser
- 10 úteis.

Aplicações representativas de composições similares ao petrolato

- As composições similares ao petrolato da invenção podem ser adequadas em uma ampla variedade de aplicações incluindo, por exemplo, aplicações onde composições de petrolato derivadas de petróleo têm sido
- 15 historicamente usadas. Exemplos representativos de aplicações típicas incluem artigos para cuidados pessoais (por exemplo, cosméticos, bálsamo para os lábios, batom, limpadores para as mãos, condicionadores de cabelo, pomadas, produtos para cuidados com o sol, umidificantes, pomadas farmacêuticas, bastões de fragrância e veículos para perfume); plásticos (por exemplo, um auxiliar de processamento para PVC); alimentos (por exemplo,
- 20 revestimentos para queijo, gordura para assar); telecomunicações (por exemplo, enchimento de cabos ou compostos para vazamento); aplicações industriais (por exemplo, supressão de poeira de cereal, revestimentos preventivos de ferrugem, adesivos, anéis para descarga de vaso sanitário, proteção óssea e revestimentos têxteis).
- 25

Emulsões compreendendo composições similares ao petrolato

- Em algumas modalidades, a invenção proporciona emulsões compreendendo poliol ésteres insaturados que sofreram metátese hidrogenados. Conforme usado aqui, o termo "emulsão" refere-se a uma dispersão
- 30 estável de dois ou mais líquidos imiscíveis. Na emulsão, um primeiro líquido (a "fase dispersa") é disperso e mantido em suspensão no segundo líquido (a "fase contínua") com um emulsificante. Emulsões da invenção podem ser

emulsões óleo-em-água ou emulsões água-em-óleo. Emulsões óleo-em-água têm uma fase dispersa compreendendo um material orgânico (por exemplo, um material oleoso ou gorduroso) e uma fase contínua compreendendo água. Emulsões água-em-óleo têm uma fase dispersa compreendendo água e uma fase contínua compreendendo um material orgânico (por exemplo, um material oleoso ou gorduroso).

Em algumas modalidades, emulsões óleo-em-água da invenção compreendem uma fase dispersa compreendendo um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado. Em outras modalidades, as emulsões óleo-em-água compreendem uma fase dispersa que compreende uma mistura compreendendo: (i) um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado; e (ii) um poliol éster. Em muitas modalidades, a fase dispersa compreende um material que tem propriedades similares ao petrolato. Em outras modalidades, a fase dispersa compreende uma cera.

Em algumas modalidades, as emulsões óleo-em-água da invenção compreendem cerca de 60% em peso ou menos de fase dispersa e cerca de 40% em peso ou mais de fase contínua. Em outras modalidades, as emulsões óleo-em-água da invenção compreendem cerca de 1% em peso a cerca de 60% em peso de fase dispersa e cerca de 40% em peso a cerca de 99% em peso de fase contínua. Em modalidades exemplificativas, as emulsões compreendem cerca de 1% em peso a cerca de 30% em peso de fase dispersa e cerca de 70% em peso a cerca de 99% em peso de fase contínua.

Em algumas modalidades, a fase dispersa da emulsão tem um tamanho de partícula de cerca de 1 μm ou menos. Um pequeno tamanho de partícula promove incorporação total homogênea com outros ingredientes que possam estar presentes em uma formulação compreendendo a emulsão.

Emulsificantes e tensoativos adequados incluem emulsificantes não-iônicos, emulsificantes iônicos (por exemplo, emulsificantes aniônicos ou catiônicos) e emulsificantes anfotéricos. Emulsificantes não-iônicos estabilizam via um mecanismo estérico, enquanto que emulsificantes iônicos es-

tabilizam via um mecanismo eletrostático. Em algumas modalidades, uma combinação de dois ou mais emulsificantes é usada. Por exemplo, em algumas modalidades, emulsificantes aniônicos e não-iônicos são combinados para proporcionar estabilidade aumentada à emulsão.

- 5 Exemplos de tensoativos não-iônicos incluem sorbitan ésteres, tais como monolaurato de sorbitan, monooleato de sorbitan, monoisostearato de sorbitan; polioxietileno sorbitan ésteres, tais como polioxietileno de monoisostearato de sorbitan, polioxietileno de monolaurato de sorbitan, polioxietileno de monooleato de sorbitan; glicerol éteres, tais como monoisostearato de glicerol, monomiristato de glicerol; polioxietileno glicerol éteres, tais como polioxietileno de monoisostearato de glicerol, polioxietileno de monomiristato de glicerol; ésteres de ácido graxo de poliglicerina, tais como monoestearato de diglicerila, decaisostearato de decaglicerila; diisostearato de diglicerila; ésteres de ácido graxo de glicerina, tais como monocaprato de glicerila, monolaurato de glicerila, monomiristato de glicerila, monopalmitato de glicerila, monoisostearato de glicerila, monodilinooleato de glicerila, monodicaprato de glicerila; ésteres de ácido graxo de polioxietileno glicerina, tais como polioxietileno de monomiristato de glicerila, polioxietileno de monooleato de glicerila, polioxietileno de monoestearato de glicerila; polioxietileno de alquil éteres ramificados, tais como polioxietileno de álcool octildodecílico, polioxietileno de álcool 2-deciltetradecílico; polioxietileno alquil éteres, tais como polioxietileno de éter de álcool oleílico, polioxietileno de éter de álcool cetílico, polioxietileno de ésteres de ácido graxo de óleo de mamona hidrogenado, tais como polioxietileno de óleo de mamona hidrogenado, polioxietileno de dihidrocolesterol éter, polioxietileno de isostearato de óleo de mamona hidrogenado; polioxietileno alquil aril éteres, tal como polioxietileno de octil fenol éter. Exemplos representativos de emulsificantes não-iônicos incluem álcool cetarílico etoxilado misturado com álcool cetarílico (por exemplo, "PROMULGEN D" da Noveon, Cleveland OH) e estearato de glicerila (por exemplo, "ARLACEL 165" da Unichema Chemi BV, Países Baixos).

Exemplos de tensoativos aniônicos incluem sais de ácidos graxos superiores, tais como ácido oléico, ácido esteárico, ácido isosteárico,

ácido palmítico, ácido mirístico, ácido beênico, por exemplo, sais de dietanolamina, sais de trietanolamina, sais de aminoácido, sais de potássio, sais de sódio, sais alcalinos de ácido carboxílico de éter, sais de N-acil aminoácido, sarcosinatos de N-acila, alquil sulfonatos superiores.

- 5 Exemplos de tensoativos catiônicos ou anfotéricos incluem sais de alquil amônio quaternário, poliaminas e sais de alquil amina. Exemplos de emulsificantes coloidais incluem argila/ligno-sulfonatos e argila/naftaleno sulfonatos.

- 10 Em algumas modalidades, a emulsão tem um pH oscilando de cerca de 6 a 7, mais tipicamente oscilando de cerca 6,0 a 6,5. Tipicamente, o pH da emulsão é ajustado para estar dentro de cerca de 1 unidade de pH de um material ao qual a emulsão está sendo adicionada. O pH da emulsão pode ser ajustado, por exemplo, através da adição de uma solução de amônia aquosa (isto é, para aumentar o pH) ou ácido acético (para reduzir o pH).

- 15 Em algumas modalidades, as emulsões água-em-óleo da invenção compreende uma fase contínua compreendendo um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado. Por exemplo, a fase contínua pode compreender uma mistura de: (i) uma poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado; e (ii) um poliol éster. A fase contínua pode ter propriedades similares ao petrolato ou pode ser uma cera.

- 20 Em muitas modalidades, as emulsões água-em-óleo compreendem de cerca de 30% em peso a cerca de 70% em peso de fase contínua (isto é, óleo); cerca de 20% em peso a cerca de 68% em peso de fase dispersa (isto é,); e cerca de 2% em peso a cerca de 10% em peso de emulsificante. Exemplos representativos para emulsões água-em-óleo incluem emulsificantes de sabão polivalente combinados com ésteres de PEG não-iônicos, emulsificantes baseados em silicone e emulsificantes não-iônicos.

Métodos de fabricação de emulsões

- 30 As emulsões da invenção podem ser fabricadas de acordo com métodos conhecidos na técnica para fabricação de emulsões óleo-em-água e emulsões água-em-óleo. Para emulsões óleo-em-água, a água e emulsificante(s) são misturados até uniformes. A mistura é, então, aquecida, por

exemplo, a cerca de 80 °C e cera fundida (por exemplo, poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado) é adicionada e misturada na fase de água/emulsificante até que uma dispersão uniforme da cera seja formada. Em muitas modalidades, um homogeneizador ou misturador com cisalhamento elevado é usado para reduzir o tamanho de partícula para um tamanho onde a emulsão é estável (por exemplo, cerca de 0,1 a 1,5 microns). A emulsão pode, então, ser resfriada por choque para ajustar as partículas no tamanho de partícula desejado.

Emulsões água-em-óleo são, tipicamente, preparadas através de um processo em duas partes. A fase aquosa e a fase oleosa são aquecidas separadamente (por exemplo, cerca de 70 °C-75 °C (cerca de 5 °C a 10 °C a cerca do ponto de fusão do componente com maior ponto de fusão na fórmula). A fase aquosa e a fase oleosa são, então, misturadas juntas. Quando a mistura é uniforme, a mistura é lentamente esfriada para cerca de 40 °C a 45 °C e outros ingredientes (por exemplo, fragrâncias, etc.) são adicionados.

Aplicações de emulsões

As emulsões da invenção podem ser adequadas em uma ampla variedade de aplicações incluindo, mas não limitado a, aplicações onde o petrolato derivado de petróleo ou ceras de parafina têm sido historicamente usados. Usos representativos para as emulsões da invenção incluem em materiais de construção (por exemplo, revestimentos para aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas (OSB) ou fibra plástica em chapas de média densidade, revestimentos para matéria serrada); revestimentos de metal (por exemplo, revestimento deslizante para latas, revestimentos para bobinas)); revestimentos para papelão corrugado; tintas (por exemplo, aditivo para melhorar a resistência ao atrito ou arraste em tintas baseadas em água); fibra de vidro (por exemplo, antibloqueio ou lubrificante); artigos moldados de látex (por exemplo, liberação do molde para luvas ou camisinhas); têxteis (por exemplo, agente de engomagem ou lubrificante de fio); acabamento para pisos (por exemplo, aditivo para conferir resistência ao atrito); filmes flexíveis (por exemplo, auxiliar de processamento); revestimentos (por

exemplo, para adicionar repelência à água em manchas de deques ou vernizes de madeira); e revestimento para frutos/vegetais (por exemplo, como um revestimento de barreira à umidade); cosméticos e formulações para cuidados pessoais (por exemplo, loções/cremes para a face, mão e corpo, produtos para cuidados com os lábios, produtos para cuidados com os cabelos como um revestimento de barreira à umidade ou umidificante). Emulsões água-em-óleo podem ser adequadas para uso, por exemplo, em protetores solares resistentes à água e em cremes noturnos.

As emulsões da invenção podem ser incorporadas em formulações através de simples mistura. O tamanho de partícula fino proporciona incorporação completa e homogênea com outros ingredientes da formulação.

A invenção será agora descrita com referência aos exemplos não limitativos a seguir.

15 EXEMPLOS

EXEMPLO 1

EXEMPLO 1A Reação de metátese em batelada grande

Em um reator em batelada de 50 galões, o óleo de soja (87 Kg) foi desgasseificado durante a noite (~16 horas) com argônio ou nitrogênio em uma taxa estimada de 10 mL/min. Desgasseificação de óleo de soja proporciona eficiências ótimas do catalisador e previne decomposição do catalisador de metátese. O óleo foi, então, aquecido para 70 °C. Catalisador de rutênio (C827, 42 g, 50 ppm) foi adicionado. A reação de metátese foi operada durante 2 horas, sob uma atmosfera de argônio. A taxa de agitação não foi medida, mas agitação foi suficiente para causar uma pequena quantidade de vazamento do defletor. Análise por GC dos metil ésteres correspondentes indicou conversão de 68%. O catalisador de metátese não foi removido antes de hidrogenação.

Procedimento de remoção do catalisador de metátese

30 O catalisador de metátese foi removido usando THMP, o qual foi preparado através da adição de 245 g de cloreto de tetracishidroximetil fosfônio (TKC) (1,03 mol, Cytec) e 500 mL de álcool isopropílico (IPA) a um

frasco de fundo redondo de 2 L, desgaseificação da mistura com nitrogênio durante 20 minutos, adicionando lentamente 64 g (1,03 mol, pureza de 90%, Aldrich) de hidróxido de potássio durante 30 minutos à solução vigorosamente agitada, enquanto sob uma atmosfera de nitrogênio e, após o hidróxido de potássio ter sido adicionado, agitação da reação durante mais 30 minutos. A reação era exotérmica e produziu THMP, formaldeído, cloreto de potássio e água. O catalisador foi, então, removido usando o THMP através da adição de 25-100 equivalentes molares de THMP por mol de catalisador de rutênio, agitando vigorosamente a 60-70 °C durante 18 a 24 horas sob nitrogênio, adicionando água desgaseificada ou metanol (~150 mL/L de mistura de reação) e agitando vigorosamente durante 10 minutos e centrifugando a mistura para separação de fase. Isso, tipicamente, remove o rutênio para níveis <1 ppm. O óleo pode ter de ser aquecido para remover a água ou metanol residual. A fase aquosa conterá pequenas quantidades de IPA, formaldeído e cloreto de potássio e precisarão ser purgados ou limpos para reciclagem.

A segunda técnica de remoção de catalisador envolve contato da mistura de metátese com 5% em peso de argila de branqueamento Pure Flo 80 (isto é, 5 g de argila de branqueamento/100 g de mistura de metátese) durante 4 horas a 70 °C, seguido por filtração da mistura de metátese através de um tampão de argila de branqueamento e areia. Essa técnica remove, tipicamente, o rutênio para níveis < 1 ppm.

Procedimento de hidrogenação

O produto da metátese pode, então, ser hidrogenado através de aquecimento do óleo de soja que sofreu autometátese para 176,7°C (350°F), enquanto mantido sob nitrogênio, adicionando 0,4% em peso de catalisador de Ni ao óleo uma vez a 176,7°C (350°F), começando o fluxo de hidrogênio em uma pressão de 241,3 kPa (35 psi), tendo uma temperatura de contenção de cerca de 210°C (410°F) e verificando a reação em 1 hora para ver onde o IV está em comparação com o alvo. Um lote de 2,5 kg pode levar cerca de 30-45 minutos. Após cerca de 2 horas (o óleo deverá estar completamente hidrogenado), nitrogênio é recolocado no vaso e o óleo é esfriado. O óleo de soja que sofreu autometátese hidrogenado pode, então, ser filtra-

do para remover o catalisador em excesso.

EXEMPLO 2

Três produtos de metátese de amostra (A, C e E) foram submetidos à metátese conforme descrito no EXEMPLO 1 em diferentes graus.

- 5 Esses três produtos da metátese foram hidrogenados, conforme descrito no EXEMPLO 1, para formar versões hidrogenadas dos produtos da metátese (B, D e F).

A amostra A foi preparada começando com óleo de soja não refinado (100 g) e 100 ppm de catalisador C627. A reação foi realizada em
10 temperatura ambiente durante 20 horas e foi, então, aquecida para 40 °C durante 5 horas para proporcionar uma conversão de 62%, através de análise por GC do metil éster convertido. O catalisador de metátese foi removido com THMP e água antes de hidrogenação.

A amostra C foi preparada começando com óleo de soja não refinado (58 g) e 50 ppm de catalisador C627. A reação foi realizada em
15 temperatura ambiente durante 22 horas para proporcionar uma conversão de 14%. O catalisador de metátese não foi removido antes de hidrogenação.

A amostra E foi preparada começando com óleo de soja não refinado (68 g) e 50 ppm de catalisador C715. O catalisador C715 é o mesmo
20 que o catalisador C627, exceto que ele tem ligantes de bromo, onde C627 tem ligantes de cloro. A reação de autometátese foi operada em temperatura ambiente durante 22 horas para proporcionar uma conversão de 27%. O catalisador de metátese foi removido com THMP e água antes de hidrogenação.

25 Análise de polímero indicou que cada uma das amostras que sofreram metátese e suas amostras hidrogenadas correspondentes (entre parênteses) A (B), C (D) e E (F) foram reagidas em diferentes pontos finais. Conforme pode ser visto na TABELA 1, a Amostra C foi a menos reagida (isto é, mais triglicerídeo restou) e a Amostra A foi a mais reagida (isto é,
30 menos triglicerídeo e a maior concentração de oligômero). Análise por HP-SEC indicou que a Amostra B tinha 21,2% de triglicerídeo não-reagido, a Amostra D tinha 93,3% de triglicerídeo não-reagido e a Amostra F tinha

80,8% de triglicerídeo não-reagido. As Amostras A, C e E tinham cromatogramas de HPSEC similares as suas amostras hidrogenadas correspondentes.

TABELA 1

	A	B	C	D	E	F
Oligômeros totais	75,6	78,7	6,9	6,7	20,5	19,3
Tetrâmeros e oligômeros superiores	46,1	50,7	ND	ND	0,5	0,4
Dímeros	16,4	16,1	6,5	6,4	16,5	15,9
Trímeros	13,0	12,0	0,4	0,3	3,5	3,0
TAG	24,4	21,2	93,1	93,3	79,6	80,8

- 5 A TABELA 2 mostra a composição de ácido graxo das seis amostras. O teor de óleo é determinado através de conversão dos metil ésteres de ácido graxo (FAME) em seus equivalentes de triacilglicerol com o uso de um padrão interno, de modo que os valores estão em uma base percentual em peso. Todos os ácidos graxos individuais foram determinados através de conversão do FAME em equivalentes de ácido graxo (FA) e estão em uma base em peso.
- 10

TABELA 2

	A	B	C	D	E	F
Trans (% peso/peso de FA)	13,35	1,36	8,02	0,01	11,49	1,65
C18:1 (% peso/peso de FA)	8,06	1,87	20,13	0,11	17,86	2,21
C18:2 (% peso/peso de FA)	8,81	0,58	41,64	ND	31,78	0,27
C18:3 (% peso/peso de FA)	0,12	0,01	4,01	ND	2,26	0,01
C18:0 (% peso/peso de FA)	4,03	18,51	4,11	68,12	4,06	50,38
FA saturado (% peso/peso de FA)	17,17	44,69	15,50	83,2	15,59	67,40

	A	B	C	D	E	F
C6:0 (% peso/peso de FA)	0,01	7,04	ND	1,90	ND	3,21
C9:0 (% peso/peso)	ND	3,95	0,01	1,05	0,01	1,77
C12:0 (% peso/peso)	0,02	1,17	0,01	0,29	0,02	0,50
C15:0 (% peso/peso)	0,04	10,70	0,03	2,73	0,03	4,55

EXEMPLO 3

Preparo de composições de petrolato

- Composições similares ao petrolato para uso em cosméticos (por exemplo, como um substituinte para petrolato derivado de petróleo) foram preparadas através de mistura do produto de metátese B do Exemplo 2 com óleo de soja 90 IV em várias proporções. A TABELA 3 mostra composições exemplificativas.

TABELA 3

	Óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado (partes)	óleo de soja 90 IV (partes)	ponto de fusão °C (°F)	valor de iodo da mistura
Mistura 1	5	95	100,2(37,9)	85,7
Mistura 2	10	90	105,6(40,9)	81
Mistura 3	15	85	109,9(43,3)	76,1
Mistura 4	25	75	115,3(46,3)	64,1

EXEMPLO 4:

10 Emulsões

LISTA DE INGREDIENTES - FASE DISPERSA

Ingrediente	Descrição
A	100% de HMSBO
B	30% de HMSBO em óleo 300
C	10% HMSBO em óleo 300
D	10% de HMSBO/5% de Glicerol em óleo 300
E	100% de HSBO
F	PETROLATO (Penreco Snow White Petrolatum)

LISTA DE INGREDIENTES - OUTROS COMPONENTES

Nome	Função	Designação no INCI	Fornecedor
Carbopol 980 (solução a 2% em peso)	espessante	carbômero	Noveon
EDTA dissódico	quelador	EDTA dissódico	Ciba
Propileno glicol	estabilizante de congelamento/descongelamento		
Promulgen d	emulsificante hidrofóbico	álcool cetearílico cetareth-20	Amerchol
Arlacel 165	emulsificante hidrofílico	estearato de glicerila estearato peg-100	Uniqema
Hidróxido de sódio (solução a 20% em peso)	ajustador de pH	hidróxido de sódio	Chemtech
Germaben 11	parabeno conservante	propileno glicol diazolidinil uréia metilparabeno propilparabeno	Isp sutton
Água		água	

As emulsões 4-A a 4-E foram preparadas de acordo com o procedimento geral a seguir. As formulações são proporcionadas abaixo.

(1) Os ingredientes da fase A foram combinados juntos e foram aquecidos para 70 °C com mistura.

(2) Separadamente, os ingredientes da fase B foram combinados e foram aquecidos para 70 °C enquanto se mistura. Os ingredientes da fase B foram misturados até que a cera tivesse derretido e a fase B estivesse uniforme. Os ingredientes da fase B foram, então, adicionados aos ingredientes da fase A.

(3) A fase C foi usada para ajustar o pH do lote para entre 6,0 e 6,5.

(4) O lote foi, então, esfriado para 40 °C e os ingredientes da fase D foram adicionados ao lote.

(5) A emulsão resultante foi esfriada para a temperatura ambiente enquanto era misturada.

EMULSAO EXEMPLIFICATIVA 4-A

Ingrediente	Fase	% em peso	Tamanho de lote
Água	A	62,75	313,75
Carbopol 980	A	20,0	100,00
EDTA dissódico	A	0,10	0,50
Propileno glicol	A	2,0	10,00
Promulgen d	B	2,0	10,00
Ingrediente 4-a em óleo disper- so	B	10,0	50,00
Arlacel 165	B	1,5	7,50
Hidróxido de sódio	C	0,65	3,25
Germaben II	D	1,0	5,00

EXEMPLO 4-ACaracterísticas:

pH = 6,23

5 Viscosidade = 50.000 cps (fuso TC @ 5 RPM)

EMULSÃO EXEMPLIFICATIVA 4-B

Ingrediente	Fase	% em peso	Tamanho de lote
Água	A	62,75	313,75
Carbopol 980	A	20,0	100,00
EDTA dissódico	A	0,10	0,50
Propileno glicol	A	2,0	10,00
Promulgen d	B	2,0	10,00
Ingrediente 4-b em óleo disper- so	B	10,0	50,00
Arlacel 165	B	1,5	7,50
Hidróxido de sódio	C	0,65	3,25
Germaben II	D	1,0	5,00

EXEMPLO 4-BCaracterísticas:

pH = 6,01

10 Viscosidade = 46.000 cps (fuso TC @ 5 RPM)

EMULSÃO EXEMPLIFICATIVA 4-C

Ingrediente	Fase	% em peso	Tamanho de lote
Água	A	62,75	313,75
Carbopol 980	A	20,0	100,00
EDTA dissódico	A	0,10	0,50
Propileno glicol	A	2,0	10,00
Promulgen d	B	2,0	10,00
Ingrediente 4-c em óleo disperso	B	10,0,	50,00
Arlacel 165	B	1,5	7,50
Hidróxido de sódio	C	0,65	3,25
Germaben II	D	1,0	5,00

EXEMPLO 4-CCaracterísticas:

pH = 6,14

5

Viscosidade = 66.000 cps (fuso TC @ 5 RPM)

EMULSAO EXEMPLIFICATIVA 4-D

Ingrediente	Fase	% em peso	Tamanho de lote
Água	A	62,8	314,00
Carbopol 980	A	20,0	100,00
EDTA dissódico	A	0,10	0,50
Propileno glicol	A	2,0	10,00
Promulgen d	B	2,0	10,00
Ingrediente 4-d em óleo disperso	B	10,0	50,00
Arlacel 165	B	1,5	7,50
Hidróxido de sódio	C	0,60	3,00
Germaben II	D	1,0	5,00

EXEMPLO 4-DCaracterísticas:

pH = 5,93

10

Viscosidade = 58.000 cps (fuso TC @ 5 RPM)

EMULSÃO EXEMPLIFICATIVA 4-E

Ingrediente	Fase	% em peso	Tamanho de lote
Água	A	62,75	313,75
Carbopol 980	A	20,0	100,00
EDTA dissódico	A	0,10	0,50
Propileno glicol	A	2,0	10,00
Promulgen d	B	2,0	10,00
Ingrediente 4-e em óleo disperso	B	10,0	50,00
Arlacel 165	B	1,5	7,50
Hidróxido de sódio	C	0,65	3,25
Germaben II	D	1,0	5,00

EXEMPLO 4-ECaracterísticas:

pH = 6,37

5

Viscosidade = 40.400 cps (fuso TB @ 5 rpm)

EMULSÃO EXEMPLIFICATIVA 4-F (CONTROLE)

Ingrediente	Fase	% em peso	Tamanho de lote
Água	A	63,05	315,25
Carbopol 980	A	20,0	100,00
EDTA dissódico	A	0,10	0,50
Propileno glicol	A	2,00	10,00
Promulgen d	B	2,00	10,00
Ingrediente 4-f em óleo disperso	B	10,0	50,00
Arlacel 165	B	1,50	7,50
Hidróxido de sódio	C	0,35	1,75
Germaben II	D	1,0	5,00

EXEMPLO 4-FCaracterísticas:

pH = 6,34

10

Viscosidade = 36.000 cps (fuso TB @ 5 rpm)

ESTUDO DE ESTABILIDADE DE EMULSÃO

TABELA 4

Exemplo No.	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F
Fase dispersa	A	B	C	D	E	F
Dia de preparo	Dia 12	Dia 8	Dia 5	Dia 1	Dia 28	Dia 35
Temperatura ambiente ³	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
Ciclos de congelamento/descongelamento ¹	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável
Forno ²	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável	Estável

¹Durante cada ciclo, a amostra foi congelada a -5 °C durante 24 horas, seguido por descongelamento em temperatura ambiente durante 24 horas.

²A temperatura do forno era de 45 °C.

5 ³A estabilidade foi testada nos Dias 28, 35, 44 e 57.

Observações:

Dia 28 - todas as amostras no forno e em temperatura ambiente pareciam as mesmas. As amostras não tiveram a cor e odor alterados.

10 Dia 35 - todas as amostras no forno e em temperatura ambiente pareciam muito estáveis, exceto o Exemplo 4-E, o qual parecia o mesmo, mas tinha se tornado gelatinoso após 3 dias a 45 °C

Dia 44 - todas as amostras no forno e em temperatura ambiente eram de cor e odor estável. O Exemplo 4-E se tornou gelatinoso em temperatura ambiente.

15 As composições de emulsão 4-A a 4-F foram avaliadas para uso como cremes para as mãos. Os resultados são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5

Emulsão No.	Aparência, comportamento de pico	Odor	Aplicação inicial: atrito, pegajoso (aderência)	Extensão de "tempo para efeito"	Observações da pele após aplicação
4-A	Emulsão granulosa	Cheiro muito forte de anis	Sensação pegajosa e grossa	tempo para efeito muito curto	Um pouco de escorrimento, mas não similar ao petrolato: um escorrimento seco, não gorduroso, mas desagradável
4-B	Creme muito sedoso branco	Odor agradável; similar a anis	Boa sensação emoliente. Nenhuma sensação pegajosa perceptível, pouco efeito de branqueamento	tempo para efeito curto	Alguns escorrimentos, mas desaparece e deixa a pele com uma sensação lisa. Sensação mais pesada (residual) do que 4-C, não confere brilho
4-C	Creme muito sedoso branco	Leve odor de anis	Sensação leve não oleosa, aquosa, sem sensação pegajosa.	tempo para efeito bom	Desaparece, sem sensação residual, sem escorrer, sensação sedosa, bom efeito cascateado
4-D	Creme muito sedoso branco	Leve odor de anis	Liquefaz sobre o dedo quando aplicado; efeito de branqueamento; sensação pegajosa mínima	tempo para efeito bom	Macia, não pesada, boa sensação

Continuação

Emulsão No.	Aparência, comportamento de pico	Odor	Aplicação inicial: atrito, pegajoso (aderência)	Extensão de "tempo para efeito"	Observações da pele após aplicação
4-E	Creme perceptivelmente mais acetinado/espumante do que sedoso	Leve odor	Sensação pesada, efeito de branqueamento	Espalha rapidamente	Sensação pesada, se torna rapidamente escorrido significativamente, sensação gordurosa desagradável com formação de flocos
4-F	Granulosa (grãos finos); bom pico	Odor muito leve (apenas aquele que está presente dos emulsificantes)	Esfregação proporciona uma sensação pesada com um pouco de sensação pegajosa, não muda muito quando de esfregação	Muito difícil de espalhar	Filme mais espesso e escorre lentamente para proporcionar uma sensação gordurosa pesada com partes que escorrem

EXEMPLO 5:PROCEDIMENTO DE TESTE:

A eficácia de formulações tópicas na recuperação da barreira da pele foi avaliada. O protocolo envolvia locais de teste sobre a superfície volar do antebraço. Cada material de teste foi testado em pelo menos 25 indivíduos. Todos os indivíduos tinham um local não-tratado. Cada local de teste tinha 5 cm de largura x 5 cm de comprimento. Leituras de TEWL foram tomadas em cada local. Os locais, então, sofreram uma lesão tirando uma fita (usando fita cirúrgica Blenderm™ (da 3M Company)) até que as leituras de TEWL fossem de pelo menos 20 mg/m²/h. Exatamente antes de aplicação do produto, as leituras de TEWL de linha de base foram tomadas. Leituras de linha de base em Skicon e Comeômetro foram também tomadas nesse momento. TEWL foi medido com um Evaporímetro Dermalab (Cortex Technology, Dinamarca). A hidratação da pele foi avaliada através de medição da condutância com o Skicon-200 (I.B.S., Japão) e MT8C Probe (Measurement Technologies, Cincinnati, Ohio) e através de medição da capacitância com um Comeometer 820 (Courage + Khazaka, Alemanha). O material de teste foi aplicado em uma dose de 2 µl/cm² (50 µl) ou 2 µg/cm² (0,05 g) conforme apropriado ao local. O indivíduo tinha um mínimo de 30 minutos de aclimação antes de quaisquer leituras do instrumento. Os indivíduos estavam em uma sala com clima controlado. Leituras de TEWL foram tomadas 30 minutos, 1 hora e 4 horas após aplicação. As leituras finais no Skicon e Comeômetro foram tomadas a 4 horas após aplicação.

FORMULAÇÕES TESTADAS:25 Composições similares ao petrolato:

EXEMPLO 5-1: 2% em peso de cera vegetal; 8% em peso de HMSBO e 90% em peso de SBO

EXEMPLO 5-2: 6% em peso de cera vegetal, 26% em peso de HMSBO e 71% em peso de SBO

30 Petrolato: Crompton White Fonoline USP Petrolatum

Óleo de soja: óleo de soja Cargill refinado, alvejado e desodori-
zado

Óleo Mineral: óleo mineral USP (pesado)

TESTAGEM EM CORNEÔMETRO: Após quatro horas de tratamento em seguida à lesão na pele, o EXEMPLO 5-1 proporcionou um aumento significativo no teor de umidade da pele a partir da linha de base, umidade intensificada com relação à pele não-tratada e exibiu resultados similares a um petrolato comercial. A sensação na pele com o EXEMPLO 5-1 era não gordurosa. Os resultados do Comeômetro são reportados na TABELA 6.

TABELA 6

Amostra	Comeômetro de 4 horas (alteração média a partir da linha de base)
EXEMPLO 5-1	8,52
Petrolato	8,50
Não-tratada	5,81

TESTAGEM DE SKICON: O EXEMPLO 5-1 proporcionou um aumento significativo na hidratação da pele a partir da linha de base, hidratação intensificada com relação à pele não-tratada e exibiu hidratação melhor do que o óleo de soja. Os resultados para o Skicon são reportados na TABELA 7.

TABELA 7

Amostra	"Skicon" de 4 horas (alteração média da linha de base)
EXEMPLO 5-1	148,77
Petrolato	394,85
Não-tratado	99,22
Óleo de soja	83,66

TESTAGEM DE TEWL: EXEMPLO 5-2 proporcionou uma diminuição significativa na perda de umidade a partir da linha de base, exibiu melhores propriedades de TEWL do que a pele não-tratada e óleo de soja e pode ser uma alternativa naturalmente baseada ao óleo mineral para benefícios de TEWL. Os resultados de TEWL são reportados na TABELA 8.

TABELA 8

Amostra	TEWL de 4 horas (alteração média da linha de base)
EXEMPLO 5-2	-13,74
Petrolato	-18,12
Não-tratado	-5,78
Óleo de soja	-8,76
Óleo mineral	-12,80

EXEMPLOS 5-1 e 5-2 proporcionaram propriedades de hidratação significativas à pele a partir da linha de base, nível de umidade intensificado com relação à pele não-tratada, proporcionaram um aperfeiçoamento significativo na barreira da pele, resultando em benefícios em formulações que impedem a ruptura da barreira.

EXEMPLO 6:

Batons para os lábios foram formulados usando determinadas composições similares ao petrolato da invenção. As formulações dos batons são fornecidas na TABELA 9.

LISTA DE INGREDIENTES:

62A: HMSBO (óleo de soja que sofreu autometátese hidrogena-
do)

62D: 20% de HMSBO em óleo 300 (óleo 300 é óleo de soja fil-
15 trado, parcialmente hidrogenado, esfriado)

62E: 33% de HMSBO/67% de óleo de soja hidrogenado

91A: MSBO (óleo de soja que sofreu autometátese)

TABELA 9

[illegible]

Ingredientes	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8
Floraesters 15	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Jarchol 120	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Óleo de macadâmia	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Propil Parabeno	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
BHT	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Lipovol CO	33,00	33,00	33,00	22,00	22,00	0,00	15,00	22,00
62A	0,00	10,00	0,00	22,00	0,00	0,00	26,00	0,00
62D	0,00	0,00	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
62E	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,00
91A	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	43,00	0,00	0,00
Cera de soja	0,00	0,00	0,00	0,00	22,00	0,00	0,00	0,00
Observações	bom	muito ruim	bom	muito macio	muito duro	bom	muito duro	bom

Os resultados acima demonstram que o óleo de soja que sofreu metátese e óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado podem substituir vários ingredientes comuns utilizados na formulação de batons para os lábios, tais como lanolina, cera de carnaúba, cera de candelila e óleo de mona. Óleo de soja hidrogenado sozinho (cera de soja) não pode obter isso.

Todas as publicações e patentes mencionados aqui são incorporados por referência. As publicações e patentes divulgadas aqui são fornecidas unicamente para sua descrição. Nada aqui deve ser construído como uma admissão de que os inventores não procuraram anteceder qualquer publicação e/ou patente, incluindo qualquer publicação e/ou patente citada aqui.

Outras modalidades da presente invenção serão evidentes para aqueles versados na técnica quando de consideração da presente especificação ou de prática da invenção divulgada aqui. Várias omissões, modificações e alterações nos princípios e modalidades descritos aqui podem ser feitos por aqueles habilitados na técnica sem se desviar do verdadeiro escopo e espírito da invenção, os quais são indicados pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de matéria compreendendo:
uma composição similar a petrolato compreendendo um poliol éster insaturado que sofreu metátese.
- 5 2. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que o poliol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado.
3. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição similar a petrolato consiste essencialmente em um poliol éster insaturado que sofreu metátese.
- 10 4. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição similar a petrolato consiste em um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.
5. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição similar a petrolato ainda compreende um poliol éster.
- 15 6. Composição de acordo com a reivindicação 5 em que o poliol éster compreende um óleo natural.
7. Composição de acordo com a reivindicação 6 em que o óleo natural é um líquido.
8. Composição de acordo com a reivindicação 6 em que o óleo natural compreende um óleo vegetal, óleo de alga ou uma gordura animal.
- 20 9. Composição de acordo com a reivindicação 8 em que o óleo natural compreende um óleo vegetal selecionado de óleo de canola, óleo de colza, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de oliva, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim,
- 25 óleo de soja, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo de semente de palma, óleo de tungue, óleo de mamona e misturas dos mesmos.
10. Composição de acordo com a reivindicação 8 em que o óleo vegetal compreende óleo de soja.
11. Composição de acordo com a reivindicação 10 em que o óleo de soja é óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado.
- 30 12. Composição de acordo com a reivindicação 11 em que pelo menos uma porção do óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado é par-

cialmente hidrogenada.

13. Composição de acordo com a reivindicação 2 em que o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado compreende óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado.

5 14. Composição de acordo com a reivindicação 13 em que o óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado compreende óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado, óleo de canola que sofreu metátese hidrogenado, óleo de colza que sofreu metátese hidrogenado, óleo de coco que sofreu metátese hidrogenado, óleo de milho que sofreu metátese hidrogenado,
10 óleo de semente de algodão que sofreu metátese hidrogenado, óleo de oliva que sofreu metátese hidrogenado, óleo de palma que sofreu metátese hidrogenado, óleo de amendoim que sofreu metátese hidrogenado, óleo de açafrão que sofreu metátese hidrogenado, óleo de gergelim que sofreu metátese hidrogenado, óleo de girassol que sofreu metátese hidrogenado, óleo de linhaça que sofreu metátese hidrogenado, óleo de semente de palma que sofreu metátese hidrogenado, óleo de tungue que sofreu metátese hidrogenado, óleo de mamona que sofreu metátese hidrogenado ou uma mistura dos mesmos.

15 15. Composição de acordo com a reivindicação 13 em que o óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado compreende óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado.

20 16. Composição de acordo com a reivindicação 2 em que o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado compreende um ou mais de: monômeros de metátese, dímeros de metátese, trímeros de metátese, tetrameros de metátese, pentâmeros de metátese e oligômeros de metátese de ordem superior.

25 17. Composição de acordo com a reivindicação 5 em que a composição compreende cerca de 50% em peso ou menos de poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.

30 18. Composição de acordo com a reivindicação 5 em que a composição compreende cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso de poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.

19. Composição de acordo com a reivindicação 5 em que a composição compreende cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso de poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado e cerca de 75% em peso a cerca de 95% em peso de poliol éster.

5 20. Composição de acordo com a reivindicação 2 em que o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado tem um valor de iodo de cerca de 120 ou menos.

21. Composição de acordo com a reivindicação 5 em que a composição compreende um poliol éster insaturado que sofreu metátese
10 hidrogenado tendo um valor de iodo de cerca de 100 ou menos; e a composição compreende um poliol éster tendo um valor de iodo de cerca de 80 a 120.

22. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição tem um ponto de congelamento de cerca de 37,8°C a 60,0°C
15 (100°F a cerca de 140°F).

23. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição tem uma penetração de cone @ 25°C (77°F) de cerca de 100 dmm a cerca de 300 dmm.

24. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a
20 composição tem um ponto de fusão de queda de cerca de 37,8°C a 65,6°C (100°F a cerca de 150°F).

25. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição tem uma viscosidade a 98,9°C (210°F) de cerca de 100 SUS ou menos.

25 26. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição tem um valor de iodo (IV) que oscila de cerca de 5 a cerca de 100.

27. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição compreende um ou mais compostos de olefina internos.

30 28. Composição de acordo com a reivindicação 1 em que a composição é hidrogenada; e em que a composição compreende um ou mais compostos de hidrocarboneto saturado.

29. Composição compreendendo: uma emulsão compreendendo um poliol éster insaturado que sofreu metátese.

30. Composição de acordo com a reivindicação 29 em que a composição é uma emulsão óleo-em-água.

5 31. Composição de acordo com a reivindicação 29 em que a composição é uma composição água-em-óleo.

32. Composição de acordo com a reivindicação 29 em que a composição é uma emulsão óleo-em-água compreendendo: (a) uma fase dispersa compreendendo um poliol éster insaturado que sofreu metátese; (b)
10 uma fase contínua compreendendo água; e (c) um emulsificante.

33. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a fase dispersa compreende um poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.

34. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que a fase dispersa ainda compreende um poliol éster.
15

35. Composição de acordo com a reivindicação 34 em que o poliol éster compreende um óleo natural.

36. Composição de acordo com a reivindicação 35 em que o óleo natural é líquido.

20 37. Composição de acordo com a reivindicação 35 em que o óleo natural compreende um óleo vegetal, óleo de alga ou uma gordura animal.

38. Composição de acordo com a reivindicação 37 em que o óleo natural compreende um óleo vegetal selecionado de óleo de canola, óleo
25 de colza, óleo de coco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de oliva, óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de linhaça, óleo de semente de palma, óleo de tungue, óleo de mamona e misturas dos mesmos.

39. Composição de acordo com a reivindicação 38 em que o óleo vegetal compreende óleo de soja.
30

40. Composição de acordo com a reivindicação 39 em que o óleo de soja é óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado.

41. Composição de acordo com a reivindicação 40 em que pelo menos uma porção do óleo de soja refinado, alvejado e desodorizado é parcialmente hidrogenada.

5 42. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado compreende óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado.

43. Composição de acordo com a reivindicação 42 em que o óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado compreende óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado, óleo de canola que sofreu metátese hidrogenado, 10 óleo de colza que sofreu metátese hidrogenado, óleo de coco que sofreu metátese hidrogenado, óleo de milho que sofreu metátese hidrogenado, óleo de semente de algodão que sofreu metátese hidrogenado, óleo de oliva que sofreu metátese hidrogenado, óleo de palma que sofreu metátese hidrogenado, óleo de amendoim que sofreu metátese hidrogenado, óleo de açafrão que sofreu metátese hidrogenado, 15 óleo de gergelim que sofreu metátese hidrogenado, óleo de girassol que sofreu metátese hidrogenado, óleo de linhaça que sofreu metátese hidrogenado, óleo de semente de palma que sofreu metátese hidrogenado, óleo de tungue que sofreu metátese hidrogenado, óleo de mamona que sofreu metátese hidrogenado ou uma mistura dos mesmos. 20

44. Composição de acordo com a reivindicação 42 em que o óleo vegetal que sofreu metátese hidrogenado compreende óleo de soja que sofreu metátese hidrogenado.

45. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que o poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado compreende um ou 25 mais de: monômeros de metátese, dímeros de metátese, trímeros de metátese, tetrâmeros de metátese, pentâmeros de metátese e oligômeros de metátese de ordem superior.

46. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que a 30 composição compreende cerca de 50% em peso ou menos de poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.

47. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que a

composição compreende cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso de poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado.

48. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que a
composição compreende cerca de 5% em peso a cerca de 25% em peso de
5 poliol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado e cerca de 75% em
peso a cerca de 95% em peso de poliol éster.

49. Composição de acordo com a reivindicação 33 em que o po-
liol éster insaturado que sofreu metátese hidrogenado tem um valor de iodo
de cerca de 100 ou menos.

10 50. Composição de acordo com a reivindicação 34 em que a
composição compreende um poliol éster insaturado que sofreu metátese
hidrogenado tendo um valor de iodo de cerca de 100 ou menos; e a compo-
sição compreende um poliol éster tendo um valor de iodo de cerca de 80 a
120.

15 51. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a
emulsão tem uma viscosidade oscilando de cerca de 20.000 cps a 80.000
cps.

52. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a fa-
se dispersa tem um ponto de congelamento de cerca de 37,8°C a 60,0°C
20 (100°F a cerca de 140°F).

53. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a
composição tem uma penetração de cone @ 25°C (77°F) de cerca de 100
dmm a cerca de 300 dmm.

54. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a
25 composição tem um ponto de fusão de queda de cerca de 37,8°C a 65,6°C
(100°F a cerca de 150°F).

55. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a
composição tem uma viscosidade a 98,9°C (210°F) de cerca de 100 SUS ou
menos.

30 56. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a
composição tem um valor de iodo (IV) que oscila de cerca de 5 a cerca de
100.

57. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que a composição compreende um ou mais compostos de olefina internos.

58. Composição de acordo com a reivindicação 32 em que o emulsificante é selecionado do grupo consistindo em emulsificantes não-
5 iônicos, emulsificantes aniônicos, emulsificantes catiônicos, emulsificantes anfotéricos e misturas dos mesmos.

59. Composição de acordo com a reivindicação 27 em que a composição compreende um ou mais compostos de olefina internos.

60. Composição de acordo com a reivindicação 27 em que o poli-
10 liol éster insaturado que sofreu metátese é hidrogenado; e em que a composição compreende um ou mais compostos de hidrocarboneto.

61. Artigo para cuidados pessoais compreendendo a composição similar a petrolato como definido na reivindicação 1.

62. Artigo para cuidados pessoais de acordo com a reivindicação
15 61 em que o artigo é um cosmético, bálsamo para os lábios, batom, limpador para as mãos, tratamento para os cabelos, pomada, produto para cuidados com o sol, umidificante, bastão de fragrância, veículo para perfume ou pomada farmacêutica.

63. Plástico compreendendo a composição similar a petrolato
20 como definido na reivindicação 1.

64. Revestimento para aumentos compreendendo a composição similar a petrolato como definido na reivindicação 1.

65. Composto para inundação ou enchimento de cabo compreendendo a composição similar a petrolato como definido na reivindicação 1.

25 66. Supressor de pó de grão compreendendo a composição similar a petrolato como definido na reivindicação 1.

67. Revestimento preventivo de ferrugem compreendendo a composição similar a petrolato como definido na reivindicação 1.

68. Adesivo compreendendo a composição similar a petrolato
30 como definido na reivindicação 1.

69. Anel para descarga de vaso sanitário compreendendo a composição similar a petrolato como definido na reivindicação 1.

FIG. 1

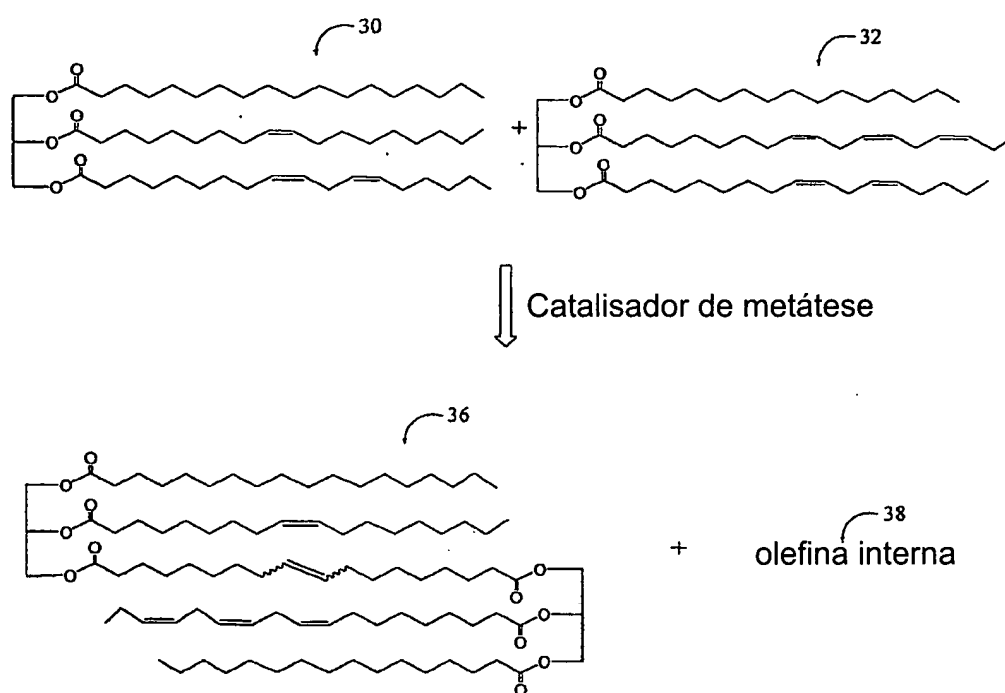


FIG. 1a

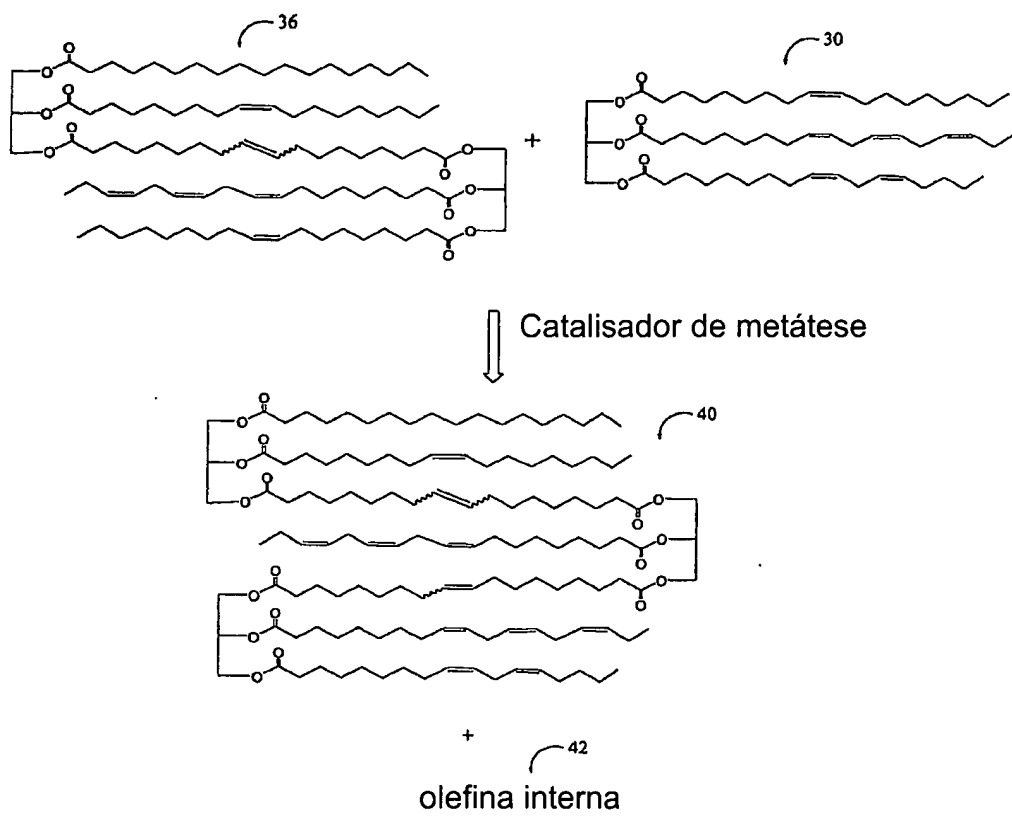


FIG. 1b

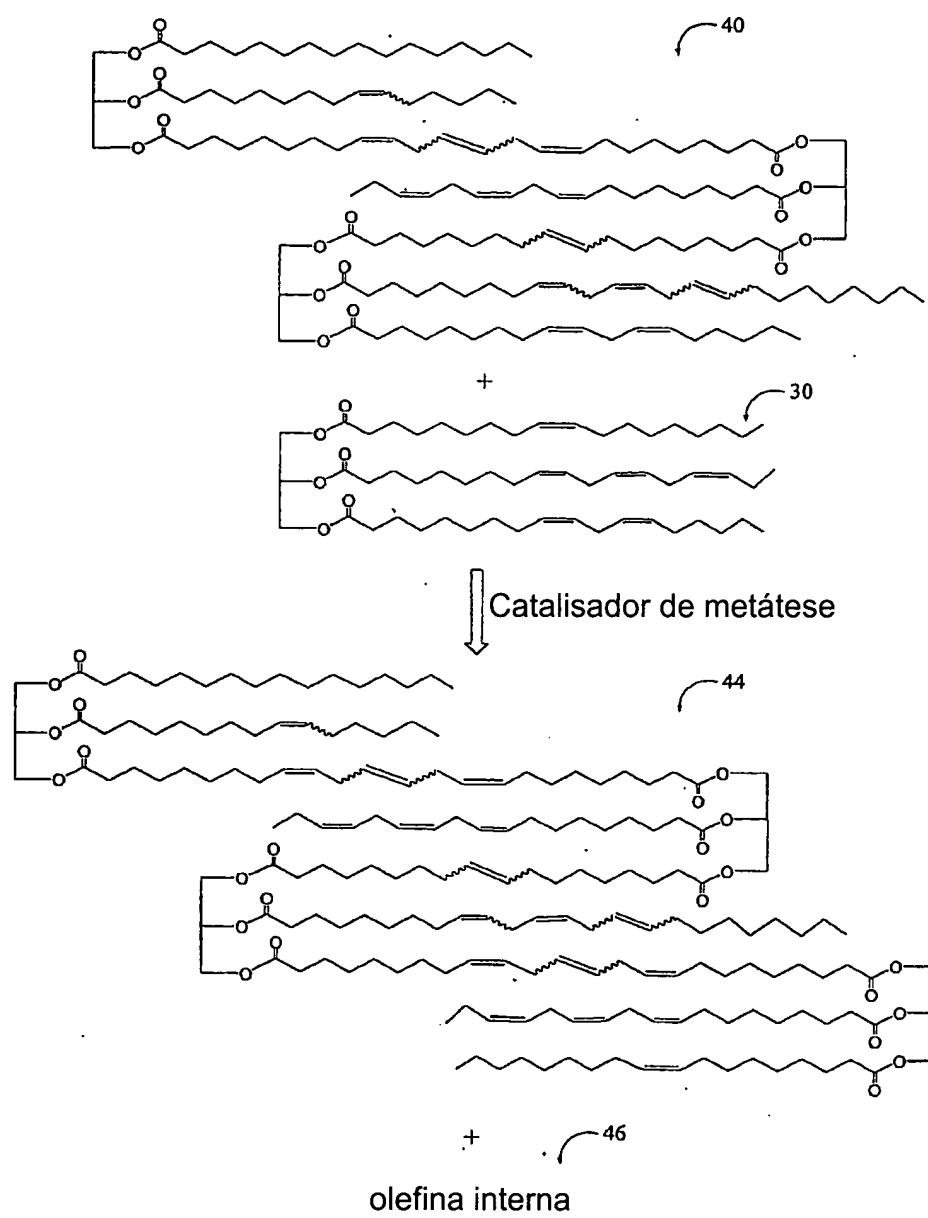


FIG. 1c

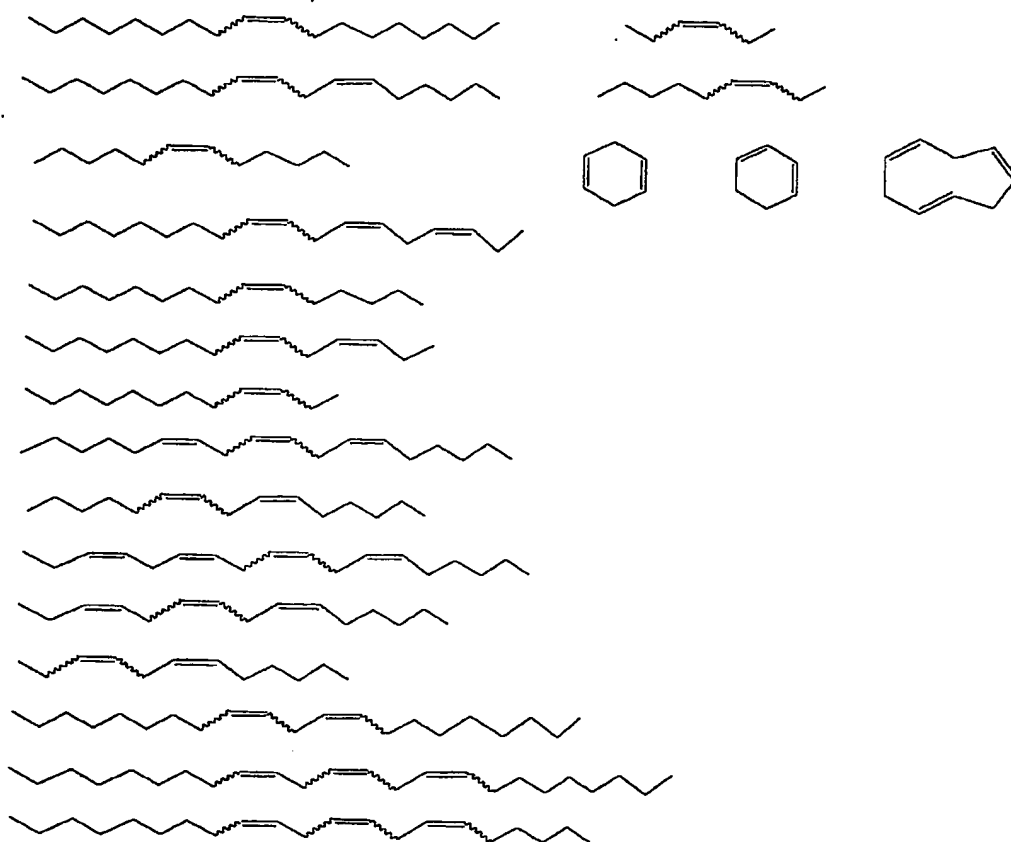


FIG. 2

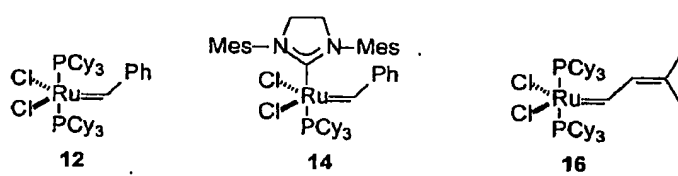


FIG. 3

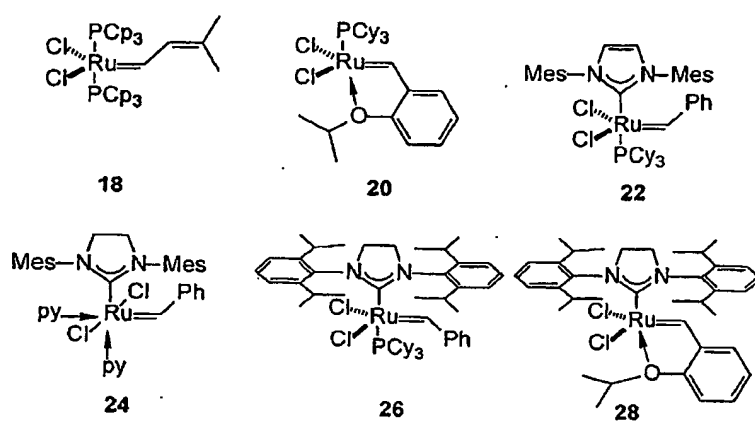
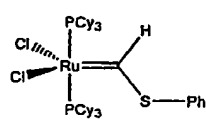
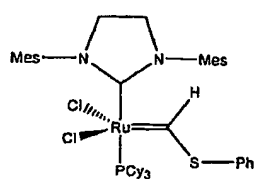


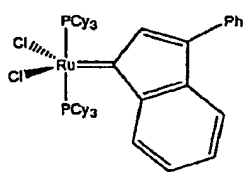
FIG. 4



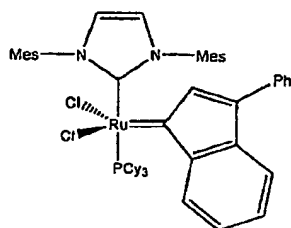
60



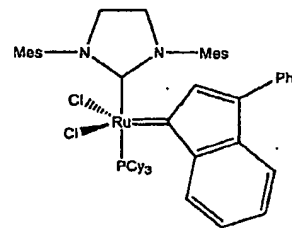
62



64

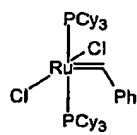


66

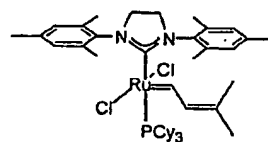


68

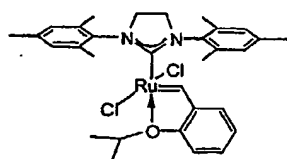
FIG. 5



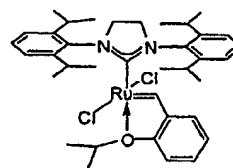
C823



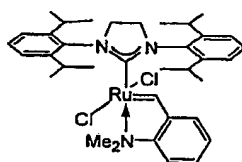
C827



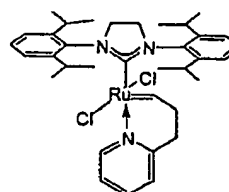
C627



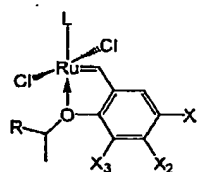
C712



C697

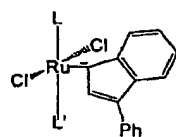


C682



50

onde

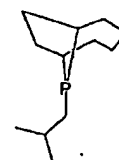
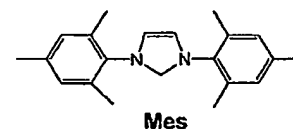
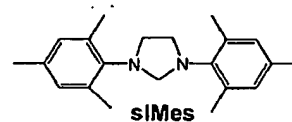
L = PCy₃, sIMes, Mes, Fobano**X** = H, NO₂, SO₂N(CH₃)₂**X₂** = H, N⁺(C₂H₅)₂CH₃**X₃** = H, Phenyl**R** = H, alquila, arila, CO₂Me

52

onde

L = PCy₃, sIMes, Mes, Fobano**L'** = PCy₃, Fobano

FIG. 6



Fobano

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO POLIOL ÉSTERES INSATURADOS QUE SOFRERAM METÁTESE**".

A presente invenção refere-se a composições similares a petróleo que compreendem poliol ésteres insaturados que sofreram metátese. Também descritas são emulsões compreendendo poliol ésteres insaturados que sofreram metátase. As composições similares a petrolato podem ser usadas como substitutos para petrolato baseado em petróleo. As emulsões podem ser emulsões água-em-óleo e óleo-em-água e podem ser adequadas para uma variedade de usos finais.