



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102017001098-8 B1



(22) Data do Depósito: 18/01/2017

(45) Data de Concessão: 26/07/2022

(54) Título: ÉSTERES DE ALCOXILATO DE POLIGLICEROL E PREPARAÇÃO E USO DOS MESMOS

(51) Int.Cl.: C08G 65/26; C08G 65/332; C08G 85/00; C08L 71/02; C08J 3/03; (...).

(52) CPC: C08G 65/2609; C08G 65/332; C08G 85/004; C08L 71/02; C08J 3/03; (...).

(30) Prioridade Unionista: 29/01/2016 EP 16153288.2.

(73) Titular(es): EVONIK OPERATIONS GMBH.

(72) Inventor(es): KATHRIN DANIELA BRANDT; MATTHIAS LOBERT; DOMINIK SCHUCH; JOACHIM VENZMER; PETER SCHWAB; BEATA BEDNORZ; ANJA BRÖSGEN; SVENJA BLASCHEK.

(57) Resumo: A invenção proporciona ésteres de alcoxilato de poliglicerol e processos para a preparação e uso dos mesmos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para: “**ÉSTERES DE ALCOXILATO DE POLIGLICEROL E PREPARAÇÃO E USO DOS MESMOS**”.

[001] Campo da Invenção

a. A invenção proporciona ésteres de alcoxilato de poliglicerol e processos para a preparação e uso dos mesmos.

[002] Estado da técnica

[003] A classe de substância dos ésteres de alcoxilato de glicerol e ésteres de alcoxilato de poliglicerol é conhecida e já foram descritas várias aplicações para esta classe de substâncias. Estas incluem o uso como agentes antiespumantes, conforme divulgado nos documentos EP0809527 e EP0264826, como emulsionantes na polimerização em emulsão, conforme divulgado no documento DE10124547, como ingrediente de preparações de pesticidas, conforme divulgado no documento WO 0108481, e o uso no setor de cosméticos como espessantes, solubilizantes, condicionadores e agentes sobreengordurantes, conforme divulgado, por exemplo, nos documentos DE3239564, DE19753108 e DE2024051. Os etoxilatos de ésteres de glicerol correspondentes são usados no mercado como agentes sobreengordurantes padrão (p. ex. PEG-7 Coccoato de Glicerila = TEGOSOFT GC) e espessantes (p. ex., PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado = REWODERM LI S 80) em formulações aquosas de surfactantes.

[004] O estado da técnica também descreve ésteres de alcoxilato de poliglicerol como espessantes de formulações cosméticas de enxague: por exemplo, o documento EP1344518 divulga formulações cosméticas e farmacêuticas compreendendo um éster de poliglicerol alcoxilado com um grau de polimerização do poliglicerol de 1 a 30, com 50 a 250 unidades de alcóxido por molécula, e o documento EP1518900 divulga composições compreendendo a) um ou mais ésteres de poliglicerol alcoxilados com um grau de polimerização de 1,5 a 10, com 50 a 250 unidades de alcóxido por molécula, b) um solvente orgânico ou mistura de solventes orgânicos e c) água.

[005] Apesar da grande variedade de espessantes disponíveis para

sistemas aquosos de surfactantes, continua a haver grande interesse no mercado por novos espessantes que sejam ainda mais eficientes. Especificamente, o fornecimento de espessantes de dosagem fácil e altamente eficientes oferece vantagens consideráveis para o usuário. Especificamente, este último ponto torna possível, para o usuário, produzir o mesmo efeito de espessamento com quantidades menores de ingrediente ativo e, portanto, economia de recursos. O problema abordado pelo presente relatório descritivo de patente foi, portanto, proporcionar novos espessantes altamente eficientes e de dosagem fácil.

[006] Descrição da invenção

[007] Surpreendentemente, foi descoberto que ésteres de alcóxido de poliglicerol, com mais de 250 unidades de alcóxido e tendo três ou mais radicais acila por molécula, funcionam como espessantes significativamente mais eficazes de sistemas aquosos de surfactantes do que as estruturas descritas no estado da técnica.

[008] A presente invenção, portanto, proporciona ésteres de alcóxido de poliglicerol com mais de 250 unidades de alcóxido e tendo três ou mais radicais acila por molécula, e processos para a preparação e uso dos mesmos.

[009] Uma vantagem da presente invenção é o melhor desempenho de espessamento dos ésteres de alcóxido de poliglicerol de acordo com a invenção em relação aos ésteres etoxilados que já são conhecidos e habituais no mercado, em formulações aquosas de surfactantes. Por conseguinte, podem ser obtidas viscosidades maiores em formulações aquosas de surfactantes com composição análoga, na presença dos ésteres de alcóxido de poliglicerol de acordo com a invenção, em comparação com os espessantes não inventivos. Portanto, com a troca de um espessante habitual de mercado por um éster de alcóxido de poliglicerol de acordo com a invenção e igual concentração de surfactante, é necessária uma quantidade menor do éster de alcóxido de poliglicerol de acordo com a invenção para a obtenção da mesma viscosidade. Alternativamente, com a troca da mesma quantidade de ésteres etoxilados não

inventivos pelos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção, a quantidade de surfactantes usados ou a quantidade de cloreto de sódio na formulação também pode ser reduzida sem perda de viscosidade. Por conseguinte, os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção, portanto, geralmente permitem uma redução na concentração total de uma formulação aquosa de surfactante, resultando em maior eficiência. Além disso, teores reduzidos de surfactante primário e sal têm um efeito vantajoso sobre a suavidade, sensação na pele e corrosividade das respectivas formulações de surfactante.

[010] Uma vantagem adicional dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol descritos aqui é que eles podem produzir uma sensação agradável na pele em formulações cosméticas.

[011] Uma vantagem adicional é que os ésteres de alcoxilato de poliglicerol descritos aqui podem aliviar a irritação causada por formulações de surfactante.

[012] Uma vantagem adicional dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol descritos aqui é que eles podem ser incorporados em formulações aquosas de surfactante, a 20 a 25 °C, sem fornecimento de energia térmica.

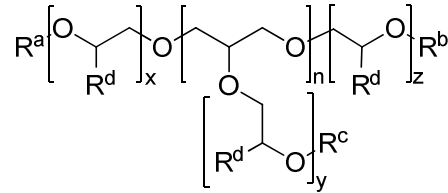
[013] Uma vantagem adicional é que os ésteres de alcoxilato de poliglicerol descritos aqui têm alta solubilidade em água e, portanto, permitem a produção de formulações de surfactante límpidas como vidro.

[014] Uma vantagem adicional dos produtos de acordo com a invenção é que eles apresentam formação de espuma muito baixa durante a agitação/mistura em água.

[015] Outra vantagem é que os ésteres de alcoxilato de poliglicerol descritos aqui não afetam a capacidade de formação de espuma e a quantidade de espuma formada por formulações de surfactante, mas podem melhorar a cremosidade da espuma.

[016] Uma vantagem adicional dos produtos de acordo com a invenção é que eles têm boa estabilidade à oxidação e, portanto, são estáveis em termos de cor, odor e aparência.

[017] A presente invenção, portanto, proporciona de ésteres de alcoxilato de poliglicerol de fórmula geral (I)



Fórmula geral (I)

com

R^a , R^b , R^c = idênticos ou diferentes e selecionados independentemente dentre H e radical acila de um ácido orgânico, de preferência H e radical acila de um ácido graxo, mais de preferência H e radical acila de um ácido graxo com 16 a 22 átomos de carbono, com a condição de que uma média de 3 a 6, mais de preferência 3,5 a 5,5 e, especialmente de preferência, de 4 a 5 dos radicais R^a , R^b , R^c por molécula não são H,

R^d = idêntico ou diferente e selecionado independentemente dentre H, e radicais alquila e arila, de preferência H, metila, etila, mais de preferência, H e metila, especialmente H,

n = 1 a 16, de preferência, 2 a 14, mais de preferência 3 a 11, com a máxima preferência, 4 a 9,

x , y , z = idênticos ou diferentes e independentemente 0 a 200, de preferência 30 a 100, mais de preferência 40 a 80, com a condição de que a soma total de $x + n \cdot y + z$ para cada molécula seja, na média, 251 a 750, de preferência 300 a 600, mais de preferência 350 a 550.

[018] Os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção são misturas de diferentes substâncias; portanto, ficará claro para um técnico no assunto que os valores numéricos especificados podem ser valores médios na mistura.

[019] No contexto da presente invenção e conforme representado na fórmula geral (I), o termo “poliglicerol” deve ser entendido como significando um poliglicerol que também pode conter glicerol. Conseqüentemente, para efeitos de cálculo das quantidades, massas e similares, qualquer fração de glicerol

também deve considerada. Devido à sua propriedade polimérica, o poliglicerol é uma mistura estatística de vários compostos. O poliglicerol pode ter ligações éter entre duas posições primárias, uma primária e uma secundária ou então entre duas posições secundárias dos monômeros de glicerol. Por esta razão, a cadeia principal do poliglicerol, geralmente, não é constituída exclusivamente de unidades de glicerol ligadas linearmente, mas também pode compreender ramificações e anéis. Para mais detalhes ver, por exemplo, “*Original synthesis of linear, branched and cyclic oligoglycerol standards*”, Cassel et al., *J. Org. Chem.* 2001, 875-896. Estruturas desse tipo são englobadas pela fórmula geral (I), que foi simplificada a este respeito.

[020] É evidente que os radicais R^c , presentes n vezes, podem ser iguais ou diferentes uns dos outros. O índice y , presente n vezes nas n unidades, da mesma forma, pode ser igual ou diferente.

[021] Parâmetros ou medições, de preferência, são determinados usando os métodos descritos a seguir. Em particular, esses métodos são usados nos exemplos do presente direito de propriedade intelectual.

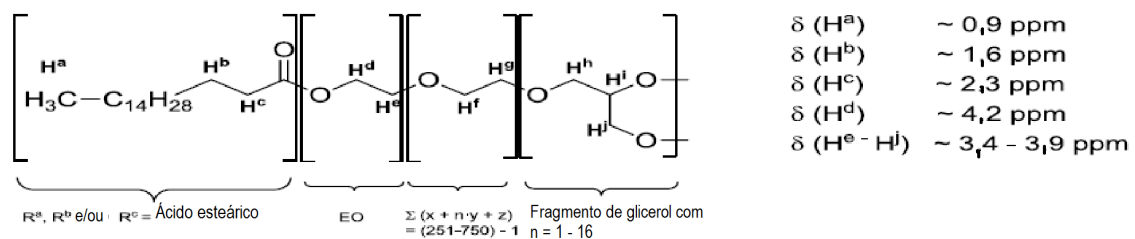
[022] No contexto da presente invenção, as médias ponderada e numérica dos pesos moleculares dos alcoxilatos de poliglicerol e dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol são determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) calibrada em relação a um padrão de polipropilenoglicol. A GPC foi realizada usando um instrumento Agilent 1100 equipado com um detector de RI (do inglês, refractive index/índice de refração) e uma combinação de coluna SDV 1000/10000 Å consistindo de uma pré-coluna de 0,8 cm x 5 cm pré-coluna e duas colunas principais de 0,8 cm x 30 cm, a uma temperatura de 30 °C e uma vazão de 1 ml/min (fase móvel: THF). A concentração da amostra era de 10 g/l e o volume de injeção de 20 µl. A polidispersibilidade (PDI) corresponde ao quociente M_w dividido por M_n ($PDI = M_w/M_n$).

[023] O grau de alcoxilação é determinado por espectroscopia de 1H -RMN. Os espectros de RMN são medidos com um espectrômetro Bruker 400 MHz usando uma cabeça QMP. A amostra a ser analisada é solubilizada em um

solvente deuterado adequado (por exemplo, metanol) e transferida para tubos de RMN de 5 mm ou, se apropriado, de 10 mm.

[024] Os sinais de prótons característicos de um éster de alcóxido de poliglicerol de acordo com a invenção ilustrativos são mostrados no diagrama a seguir, que corresponde a uma representação simplificada da fórmula (I), que mostra, por razões de clareza, exclusivamente ácido esteárico como fragmento de ácido graxo e óxido de etileno, também abreviado daqui em diante como OE, como o monômero de óxido de alquilenos. Os esclarecimentos a seguir também podem ser aplicados, *mutatis mutandis*, às estruturas contendo outros ácidos graxos ou óxidos de alquilenos como unidades monoméricas.

[025] De modo similar aos fragmentos individuais característicos (mostrados da esquerda para a direita) do ácido graxo (ácido esteárico), óxido de etileno e fragmento de (poli)glicerol, os prótons característicos com os índices H^a a H^j também são mencionados, como são mencionados os deslocamentos no espectro de ¹H-RMN. O equipamento de RNM foi calibrado para o sinal do solvente, no caso específico, para o sinal do metanol a 3,3 ppm.



[026] A esterificação quantitativa dos ácidos graxos pode ser inferida a partir das proporções integrais dos sinais dos grupos H^a, H^b e/ou H^c dos radicais acila para o sinal do grupo H^d das unidades de óxido de etileno aciladas das cadeias de óxido de polialquilenos. Todos os sinais têm os mesmos valores integrais por átomo de hidrogênio do respectivo grupo, no escopo da precisão do método de medição (erro de integração de cerca de 5 %).

[027] O grau de alcóxilação pode ser calculado a partir das proporções integrais do grupo de sinais de H^e a H^j, por exemplo, para o grupo de sinal de H^a ou H^c. De preferência, o sinal de H^a é usado como sinal representativo do resíduo

de ácido graxo para o cálculo do grau de alcoilação.

[028] No entanto, o cálculo matemático do número de prótons das unidades de óxido de alquilenos do grupo de sinal de H^e a H^j deve considerar os prótons de (poli)glicerol na avaliação e, da mesma forma que os prótons de H^d que, claro, também têm origem no óxido de alquilenos, dão origem a um sinal separado.

[029] Por exemplo, se estiver presente um tetraestearato de poliglicerol-5 com 400 mol de OE, a avaliação pode ser feita da seguinte forma: a integral do sinal de H^a tem de ser dividida por doze (4 equivalentes molares de ácido graxo, cada um com um grupo CH₃), de modo a determinar a proporção correspondente a um próton. Se a integral do grupo de sinal de H^e a H^j for, então, dividida pela proporção integral verificada acima, que corresponde a um próton, o número de prótons deste grupo de sinal é encontrado. É necessário, então, subtrair o número de prótons do (poli)glicerol deste valor (ou seja, menos 25, já que estão presentes 5 mol de glicerol, cada um com 5 hidrogênios) e os prótons restantes, considerando a parte integral do sinal de H^d, fornece a totalidade de todos os sinais do óxido de etileno. Se este número for dividido por quatro (1 mol de OE contém 4 prótons), finalmente é obtido o grau de etoxilação no caso específico.

[030] Análises químicas a úmido são realizadas de acordo com métodos de normas internacionais (índice de acidez: DGF C-V 2, Ph.Eur. 2.5.1; índice de hidroxila: DGF C-V 17 a (53), Ph. Eur. 2.5.3 método A; índice de hidrólise: DGF C-V 3, Ph.Eur. 2.5.6).

[031] O grau de polimerização *n* pode ser determinado pelo índice de hidroxila do poliglicerol, onde o grau de polimerização médio *n* está ligado ao índice de hidroxila do poliglicerol subjacente através da seguinte equação:

$$n = \frac{\frac{2000 \cdot M(KOH)}{OHN} - M(\text{Água})}{\left[M(\text{Glicerol}) - M(\text{Água}) \right] - \frac{1000 \cdot M(KOH)}{OHN}} \quad \text{fórmula (II)}$$

onde M = massa molar; OHN= índice de hidroxila do poliglicerol livre.

Salvo indicação em contrário, todas as percentagens (%) dadas são

percentagens em peso.

[032] Ésteres de alcoxilato de poliglicerol preferidos da presente invenção possuem radicais R^a , R^b , R^c de nos quais, pelo menos, 40 % dos radicais acila contêm 18 átomos de carbono, sendo dada preferência muito particular para resíduos de ácido esteárico, onde as percentagens são baseadas no número numérico de todos os radicais R^a , R^b , R^c presentes no éster de alcoxilato de poliglicerol.

[033] Ésteres de alcoxilato de poliglicerol preferidos da presente invenção são caracterizados por:

R^a , R^b , R^c = H ou radical acila de um ácido graxo com 16 a 22 átomos de carbono, com a condição de que uma média de 3,5 a 6 dos radicais R^a , R^b , R^c por molécula não são H,

R^d = H,

n = 3 a 11,

x , y , z = idênticos ou diferentes e independentemente 30 a 200,

com a condição de que a soma total de $x + n \cdot y + z$ para cada molécula é, na média, 300 a 750.

[034] Ésteres de alcoxilato de poliglicerol preferidos da presente invenção são caracterizados por:

R^a , R^b , R^c = H ou radical acila de um ácido graxo com 16 a 22 átomos de carbono, com a condição de que uma média de 4 a 5 dos radicais R^a , R^b , R^c por molécula não são H,

R^d = H,

n = 4 a 9,

x , y , z = 40 a 80,

com a condição de que a soma total de $x + n \cdot y + z$ para cada molécula é, na média, 350 a 550.

[035] Com relação a isso, é especialmente preferido que os ésteres de alcoxilato de poliglicerol da presente invenção tenham radicais R^a , R^b , R^c onde, pelo menos, 40 % dos radicais acila no ácido graxo são resíduos de ácido

esteárico, onde as percentagens são baseadas no número numérico de todos os radicais R^a, R^b, R^c presentes no éster de alcoxilato de poliglicerol.

[036] Em princípio, os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção podem ser preparados por qualquer método desejado, que podem ser encontrados no estado da técnica, por exemplo, nos documentos EP1344518 e EP1518900.

[037] De preferência, os ésteres de alcoxilato de poliglicerol da invenção são preparados pelo processo descrito a seguir, para a preparação de ésteres de alcoxilato de poliglicerol, que também faz parte do objeto da presente invenção.

[038] O processo, de acordo com a invenção, para a preparação de ésteres de alcoxilato de poliglicerol compreende as etapas de:

[039] A) proporcionar um poliglicerol com um grau de polimerização de 1,5 a 16, de preferência de 2 a 14, mais de preferência de 3 a 11, com a máxima preferência de 4 a 9,

[040] B) alcoxilação com 251 a 750, de preferência 300 a 600 e, mais de preferência, 350 a 550 mol de óxido de alquilenos selecionados do grupo do óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno e óxido de dodeceno, especialmente óxido de etileno, por mol de poliglicerol usado no processo global e

[041] C) esterificação com 3 a 6, mais de preferência 3,5 a 5,5 e especialmente de preferência 4 a 5 mol de, pelo menos, um ácido selecionado dentre ácidos orgânicos, de preferência ácidos graxos, especialmente ácidos graxos com 16 a 22 átomos de carbono, por mol de poliglicerol usado no processo global.

[042] O processo, de acordo com a invenção, para a preparação de ésteres de alcoxilato de poliglicerol, pode compreender, pelo menos, uma etapa processual adicional, por exemplo:

[043] D) purificação dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol.

[044] O poliglicerol para a etapa A) do processo pode ser fornecido por

diversos métodos convencionais, por exemplo, polimerização de glicidol (por exemplo, com catálise básica), polimerização de epícloridrina (por exemplo, na presença de quantidades equimolares de uma base como NaOH) ou policondensação de glicerol. Esta última é realizada, por exemplo, na presença de quantidades catalíticas de uma base, por exemplo, NaOH ou KOH. Condições de reação adequadas são temperaturas entre 220 e 260 °C e uma pressão reduzida no intervalo entre 20 e 800 mbar, especialmente entre 50 e 500 mbar, o que facilita a remoção de água. Métodos correspondentes podem ser encontrados em livros padrão de química, por exemplo, Römpp online, Thieme Verlag, atualizado em 31/12/2015.

[045] A etapa B) do processo, uma alcoilação, é uma síntese orgânica conhecida, com parâmetros de processo suficientemente conhecidos e é descrita, por exemplo, nos capítulos “Surfactants” e/ou “Polyoxyalkylenes” do livro Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, e em “Alkylene_Oxides_and_Their_Polymers” por F. E. Bailey e J. V. Koleske, Marcel Dekker Inc. 1991.

[046] A etapa C) do processo, uma esterificação, é uma síntese conhecida na química orgânica, com parâmetros de processo suficientemente conhecidos, e é descrita em livros didáticos padrão, por exemplo, Organikum, Wiley-VCH Editores. Sínteses de ésteres de poliglicerol, especificamente, são descritas, por exemplo, em Fette, Seifen, Anstrichm. 82, 93 (1980) ou Tenside, Deterg. 23, 320 (1986).

[047] Estas etapas do processo podem ser realizadas, no processo de acordo com a invenção, na sequência “A), B), C)” ou “A), C), B)”, sendo dada preferência, de acordo com a invenção, para a sequência “A), C), B)”, uma vez que os ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis desta forma têm elevada estabilidade de armazenamento e desempenho de espessamento menos dependente da concentração em formulações aquosas de surfactantes.

[048] Processos preferidos de acordo com invenção são caracterizados pelo fato de que:

[049] é usado um poliglicerol com um grau de polimerização de 3 a 11 na etapa A) do processo,

[050] são usados 300 a 750 mol de óxido de etileno por mol de poliglicerol usado no processo global, na etapa B) do processo e

[051] são usados 3,5 a 6 mol de, pelo menos, um ácido selecionado dentre ácidos graxos com 16 a 22 átomos de carbono por mol de poliglicerol, usado no processo global, na etapa C) do processo.

[052] Processos particularmente preferidos de acordo com invenção são caracterizados pelo fato de que:

[053] é usado um poliglicerol com um grau de polimerização de 4 a 9 na etapa A) do processo,

[054] são usados 350 a 550 mol de óxido de etileno por mol de poliglicerol usado no processo global na etapa B) do processo e

[055] são usados 4 a 5 mol de, pelo menos, um ácido selecionado dentre ácidos graxos com 16 a 22 átomos de carbono por mol de poliglicerol usado no processo global, na etapa C) do processo.

[056] Neste contexto, é especialmente preferível que sejam usados ácidos graxos com 16 a 22 átomos de carbono, em que, pelo menos, 40 % molar, com base em todos os ácidos graxos com 16 a 22 átomos de carbono, é ácido esteárico.

[057] Os ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção têm propriedades de desempenho surpreendentes e, portanto, da mesma forma fazem parte do objeto da presente invenção, naturalmente com preferência correspondente, de acordo com a invenção, para ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis por processos de acordo com a invenção identificados acima como preferenciais.

[058] Os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e os ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção podem ser usados, vantajosamente, em formulações, especialmente nas formulações de acordo com a invenção detalhadas a seguir, por exemplo,

como espessantes.

[059] A invenção, portanto, proporciona adicionalmente formulações compreendendo os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e/ou ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção, onde as formulações de acordo com a invenção são, de preferência, formulações aquosas, especialmente formulações aquosas de surfactante.

[060] A expressão “formulação aquosa” em relação a presente invenção é entendida como significando uma formulação contendo, pelo menos, 5 % em peso de água, com base na composição global em consideração.

[061] Em formulações de acordo com a invenção, de preferência, não estão presentes nenhum outro éster de alcoxilato de poliglicerol, além dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e/ou ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção; se uma formulação preferida, de acordo com a invenção, contém ésteres de alcoxilato de poliglicerol e/ou ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis por um processo preferido, de acordo com a invenção, de preferência, apenas estes ésteres de alcoxilato de poliglicerol estão presentes na formulação.

[062] Formulações preferidas, de acordo com a invenção, são caracterizadas por conterem os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e/ou ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção, em uma quantidade de 0,01 % em peso a 20 % em peso, de preferência 0,05 % em peso a 10 % em peso, especialmente 0,1 % em peso a 5 % em peso, onde as percentagens em peso são baseadas na composição global.

[063] Uma formulação aquosa de surfactante de acordo com a invenção é caracterizada por conter, adicionalmente, pelo menos um surfactante, especialmente em uma quantidade total de 0,1 % em peso a 20% em peso, de preferência 1,0% em peso a 15% em peso, especialmente 5,0% em peso a 10% em peso, onde as percentagens em peso se referem à composição global.

[064] No contexto da presente invenção, o termo “surfactante” é entendido como significando substâncias orgânicas com propriedades tensoativas, que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial da água a 20 °C e a uma concentração de 0,5% em peso, com base na composição global, para valor inferior a 45 mN/m. A tensão superficial é determinada aqui pelo método do anel, de acordo com du Noüy, a 25 °C.

[065] Os surfactantes são, especialmente, surfactantes não iônicos, surfactantes aniônicos, surfactantes catiônicos e surfactantes anfotéricos, o termo “surfactante anfotérico” englobando surfactantes zwitteriônicos.

[066] É dada preferência às formulações, de acordo com a invenção, que são caracterizadas pelo fato de que o surfactante é selecionado do grupo compreendendo, de preferência, constituído por:

surfactantes aniônicos, surfactantes não iônicos e surfactantes anfotéricos, mais de preferência, surfactantes aniônicos e surfactantes anfotéricos.

[067] Se a formulação de acordo com a invenção compreende um surfactante aniônico, é dada preferência, em particular, para formulações, de acordo com a invenção, que são caracterizadas pelo fato de que o surfactante aniônico é selecionado do grupo compreendendo, de preferência, constituído por:

sulfatos de alquila e sulfatos de éter de alquila na forma de seus sais de metais alcalinos, sais de metais alcalino-terrosos, sais de amônio ou sais de alquilamônio,

fosfatos de alquila na forma de seus sais de metais alcalinos, sais de amônio e sais alcanolamônio,

carboxilatos de éter de alquila na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio,

isotionatos de acila e isotionatos de acilalquila na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio,

sarcosinatos de acila na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio,

sulfossuccinatos na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio e glutamatos de acila na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio, glicinatos de acila na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio, alalinatos de acila na forma de seus sais de metais alcalinos ou sais de amônio, **[068]** sendo dada preferência particular para sulfatos de alquila e sulfatos de éter de alquila.

[069] Se a formulação de acordo com a invenção compreende um surfactante anfotérico, é dada preferência, em particular, para formulações, de acordo com a invenção, que são caracterizadas pelo fato de que o surfactante anfotérico é selecionado do grupo compreendendo, de preferência, constituído por:

betaínas, anfoacetatos e anfopropionatos, glicinatos de N-alquil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, um glicinato de alquil-dimetilamônio contendo cadeias alquila com 8 a 18 átomos de carbono, de preferência, 12 a 16 átomos de carbono, glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-dimetilamônio, por exemplo, um glicinato de acilaminopropil-dimetilamônio contendo radicais acila com 8 a 18 átomos de carbono,

2-alquil-3-carboximetil-3-hidroxiethylimidazolinas com 8 a 18 átomos de carbono cada no grupo acila ou alquila e um acilaminoetil-hidroxiethylcarboximetil glicinato com 8 a 18 átomos de carbono no grupo acila,

compostos que, além de um grupo C8- a C18-alquila ou acila na molécula, contêm, pelo menos, um grupo amino livre e, pelo menos, um grupo -COOH ou -SO₃H e são capazes de formar sais internos, por exemplo, N-N-alquilglicinas, ácidos N-alquilpropiônicos, ácidos N-alquilaminobutíricos, ácidos N-alquiliminopropiônicos, N-hidroxiethyl-N-alquilamidopropilglicinas, N-alquiltaurinas, N-alquilsarcosinas, ácidos 2-alquilaminopropiônicos e ácidos alquilaminoacéticos, cada um com 8 a 18 átomos de carbono no grupo alquila, N-acilalquilaminopropionato, acilamino-etilaminopropionato, cada um contendo radicais acila/alquila com 8 a 18 átomos de carbono, e C12/18-acilsarcosina, sendo dada preferência particular aos glicinatos de N-acilaminopropil-N,N-

dimetilamônio contendo radicais acila com 8 a 18 átomos de carbono.

[070] Se a formulação de acordo com a invenção contém um surfactante aniônico e/ou anfotérico, é dada preferência especialmente às formulações, de acordo com a invenção, que são caracterizadas por conterem 0,1 % a 5 %, de preferência 0,5 % a 5 % de sal, especialmente selecionados dentre halogenetos de metais alcalinos e metais alcalino-terrosos, sendo dada preferência, de acordo com a invenção, ao cloreto de sódio.

[071] Em uma forma de realização preferida das formulações de acordo com a invenção, a formulação inclui, além de água e éster de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção, pelo menos, um álcool opcionalmente alcoxlado, especialmente etoxilado, de preferência, com um ponto de ebulição superior a 150 °C a 1 bar. Este último, de preferência, é selecionado dentre alcoóis di-hídricos e poli-hídricos e etoxilatos de alcoóis graxos, mais de preferência selecionado dentre glicerol, propano-1,2-diol e propano-1,3-diol, dipropilenoglicol e álcool laurílico etoxilado.

[072] Em vez de ou além do álcool opcionalmente alcoxlado, esta formulação adicionalmente preferida, de acordo com a invenção, pode incluir, pelo menos, um éster carboxílico opcionalmente alcoxlado, especialmente etoxilado. Estes são, de preferência, selecionados dentre ésteres de ácidos graxos, especialmente ésteres de ácidos graxos de poliol etoxilado, mais de preferência, ésteres de ácidos graxos de glicerol etoxilado, tendo uma média de 5 a 10 unidades de etilenoglicol.

[073] No contexto desta forma de realização adicional preferida compreendendo, pelo menos, um álcool opcionalmente alcoxlado e/ou, pelo menos, um éster carboxílico opcionalmente alcoxlado, uma formulação alternativa preferida, de acordo com a invenção, é caracterizada por conter os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e/ou os ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção, em uma quantidade 30 % a 70 % em peso, com base na formulação geral.

[074] Conforme explicado acima, a presente invenção proporciona ainda o

uso dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção como espessantes para formulações, especialmente para as formulações de acordo com a invenção.

[075] Da mesma forma, a presente invenção proporciona o uso dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção e/ou das formulações de acordo com a invenção para o cuidado da pele.

[076] Da mesma forma, a presente invenção proporciona o uso dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção para a estabilização da espuma de formulações, especialmente das formulações de acordo com a invenção.

[077] Da mesma forma, a presente invenção proporciona o uso dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção e dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol obteníveis pelo processo de acordo com a invenção para a redução da irritação causada por formulações cosméticas, particularmente na pele e/ou olhos.

[078] Os exemplos apresentados abaixo descrevem a presente invenção a título de exemplo, sem qualquer intenção de restringi-la, cujo escopo do pedido de patente é evidente a partir da totalidade do relatório descritivo e das reivindicações, às formas de realização especificadas nos exemplos.

[079] Exemplos:

[080] Exemplo 1: Preparação de ésteres de poliglicerol

[081] 1.1 *Preparação do pentaestearato de poliglicerol-6*

[082] Em atmosfera de nitrogênio, 90,0 g de poliglicerol-6 fornecido por Spiga Nord (índice de hidroxila = 976 mg KOH/g) foram agitados com 256 g de ácido esteárico (4,5 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação

tinha a forma de um sólido amarelado.

[083] 1.2 *Preparação de penta(estearato/palmitato) de poliglicerol-6*

[084] Em atmosfera de nitrogênio, 216 g de poliglicerol-6 fornecido por Daicel (índice de hidroxila = 973 mg KOH/g) foram agitados com uma mistura de 300 g de ácido esteárico (2,2 de equiv. molar), 284 g de ácido palmítico (2,3 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação tinha a forma de um sólido amarelado.

[085] 1.3 *Preparação do pentabeenato de poliglicerol-6*

[086] Em atmosfera de nitrogênio, 76,5 g de poliglicerol-6 fornecido por Spiga Nord (índice de hidroxila = 976 mg KOH/g) foram agitados com 260 g de ácido beênico (4,5 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação tinha a forma de um sólido amarelado.

[087] 1.4 *Preparação de tetra(estearato/palmitato) de poliglicerol-3*

[088] Em atmosfera de nitrogênio, 62 g de poliglicerol-3 fornecido por Solvay (índice de hidroxila = 1155 mg KOH/g) foram agitados com uma mistura de 139 g de ácido esteárico (2,0 de equiv. molar) e 131 g de ácido palmítico (2,0 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação tinha a forma de um sólido amarelado.

[089] 1.5 *Preparação do hexaoleato de poliglicerol-6*

[090] Em atmosfera de nitrogênio, 75 g de poliglicerol-6 fornecido por Daicel (índice de hidroxila = 973 mg KOH/g) foram agitados com 280 g de ácido oleico (6,0 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação tinha a forma

de um sólido amarelado.

[091] 1.6 *Preparação do pentaoleato de poliglicerol-6*

[092] Em atmosfera de nitrogênio, 90 g de poliglicerol-6 fornecido por Daicel (índice de hidroxila = 973 mg KOH/g) foram agitados com 280 g de ácido oleico (5,0 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação tinha a forma de um sólido amarelado.

[093] 1.7 *Preparação de tetra(estearato/palmitato) de poliglicerol-6*

[094] Em atmosfera de nitrogênio, 90 g de poliglicerol-6 fornecido por Daicel (índice de hidroxila = 973 mg KOH/g) foram agitados com uma mistura de 108 g de ácido esteárico (1,9 de equiv. molar) 102 g de ácido palmítico (2,0 de equiv. molar) a 240 °C, até atingir um índice de acidez < 2 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto da reação tinha a forma de um sólido amarelado.

[095] Exemplo 2: Preparação de ésteres de alcoxilato de poliglicerol

[096] Os ésteres de alcoxilato de poliglicerol A a H são exemplos da invenção (inventivos); o éster de alcoxilato de poliglicerol I é um exemplo comparativo não inventivo.

[097] a) Por alcoxilação de ésteres de poliglicerol

[098] 2.1 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol A a base de poliglicerol-6 com 450 equivalentes molares de OE e 4,5 equivalentes molares de ácido esteárico (exemplo inventivo)*

[099] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 300 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.1 juntamente com 3 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar, seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da

etapa catalítica por destilação. Em seguida 1638 g de óxido de etileno (OE) foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para a remoção de vestígios de óxido de alquilenos não convertidos. Em seguida, o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 959 g de OE a 150 °C sobre o intermediário remanescente no reator (908 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[100] Foi obtido um produto incolor a amarelado, que é sólido em temperatura ambiente, com um índice de OH de 13,6 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 13 mg KOH/g e um índice de acidez de 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 14522$ g/mol, $M_n = 8225$ g/mol e a PDI era de 1,77.

[101] 2.2 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol B à base de poliglicerol-6 com 450 equivalentes molares de OE e 4,5 equivalentes molares de ácidos graxos C16/C18 (exemplo inventivo)*

[102] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 408 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.2 juntamente com 3 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 2125 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão

constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para a remoção de vestígios de óxido de alquilenos não convertidos. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 692 g de OE a 130 °C sobre o intermediário remanescente no reator (661 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[103] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 13,7 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 15 mg KOH/g e um índice de acidez de 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 17059$ g/mol, $M_n = 7085$ g/mol e a PDI era de 2,11.

[104] 2.3 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol C à base de poliglicerol-6 com 450 equivalentes molares de OE e 4,5 equivalentes molares de ácido beênico (exemplo inventivo)*

[105] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 273 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.3 juntamente com 3 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 1294 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para a remoção de vestígios de óxido de alquilenos não convertidos. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram

adicionados mais 591 g de OE a 170 °C sobre o intermediário remanescente no reator (573 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[106] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 14,2 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 14 mg KOH/g e um índice de acidez < 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 13594$ g/mol, $M_n = 8350$ g/mol e a PDI era de 1,63.

[107] *2.4 Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol E à base de poliglicerol-3 com 300 equivalentes molares de OE e 4,0 equivalentes molares de ácidos graxos C16/C18 (exemplo inventivo)*

[108] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 286,5 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.4 juntamente com 2 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 985 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para remoção de vestígios de óxido de alquileto não convertido. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 827 g de OE a 170 °C sobre o intermediário remanescente no reator (712 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[109] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 10,4 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 11 mg KOH/g e um índice

de acidez de 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 11607$ g/mol, $M_n = 7655$ g/mol e a PDI era de 1,52.

[110] 2.5 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol F à base de poliglicerol-6 com 400 equivalentes molares de OE e 6,0 equivalentes molares de ácido oleico (exemplo inventivo)*

[111] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 328,6 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.5 juntamente com 3 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 1469 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para remoção de vestígios de óxido de alquileno não convertido. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 792 g de OE a 170 °C sobre o intermediário remanescente no reator (970 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[112] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 12,0 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 14 mg KOH/g e um índice de acidez de 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 14427$ g/mol, $M_n = 8944$ g/mol e a PDI era de 1,61.

[113] 2.6 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol G à base de poliglicerol-6 com 500 equivalentes molares de OE e 5,0 equivalentes molares de ácido oleico (exemplo inventivo)*

[114] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 309,1 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.6 juntamente com 3 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de decompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 1587 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para remoção de vestígios de óxido de alquileno não convertido. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 1011 g de OE a 170 °C sobre o intermediário remanescente no reator (805 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[115] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 13,9 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 14 mg KOH/g e um índice de acidez de 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 25490$ g/mol, $M_n = 7040$ g/mol e a PDI era de 3,62.

[116] 2.7 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol H à base de poliglicerol-3 com 400 equivalentes molares de OE e 4,0 equivalentes molares de ácidos graxos C16/C18 (exemplo inventivo)*

[117] Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 293,7 g de éster de poliglicerol do Exemplo 1.7 juntamente com 2 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de decompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150

°C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 1744 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para remoção de vestígios de óxido de alquileno não convertido. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 967 g de OE a 170°C sobre o intermediário remanescente no reator (1131 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[118] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 13,2 mg KOH/g e um índice de hidrólise HN de 14 mg KOH/g e um índice de acidez de 0,1 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 20394$ g/mol, $M_n = 6827$ g/mol e a PDI era de 2,99.

[119] b) Por esterificação de etoxilatos de poliglicerol

[120] 2.8 *Preparação de éster de alcoxilato de poliglicerol D à base de poliglicerol-3 com 300 equivalentes molares de OE e 3,0 equivalentes molares de ácido oleico (exemplo inventivo)*

[121] 2.8.1 Alcoxilação: Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 104,7 g de poliglicerol-3 (fornecido por Solvay) juntamente com 2 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 3777 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida

de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para remoção de vestígios de óxido de alquileno não convertido. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 1148 g de OE a 170 °C sobre o intermediário remanescente no reator (2369 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[122] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 22,0 mg KOH/g e um índice de acidez de 0,2 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 11761$ g/mol, $M_n = 10359$ g/mol e a PDI era de 1,14.

[123] 2.8.2 Esterificação: Em atmosfera de nitrogênio e pressão reduzida de 50 mbar, 255 g do etoxilato do Exemplo 2.8.1 foram agitados com 16,7 g de ácido oleico (3,0 de equiv. molar) a 140 °C, até atingir um índice de acidez < 3 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto de reação estava na forma de um sólido incolor e tinha um índice de acidez de 2,6 mg KOH/g, um índice de hidroxila de 13 mg KOH/g e um índice de hidrólise de 18 mg KOH/g.

[124] 2.9 *Preparação de éster de alcóxilato de poliglicerol I à base de poliglicerol-3 com 250 equivalentes molares de OE e 2,0 equivalentes molares de ácido oleico (exemplo não inventivo)*

[125] 2.9.1 Alcoxilação: Uma autoclave de 5 litros foi inicialmente carregada com 167,1 g de poliglicerol-3 (fornecido por Solvay) juntamente com 2 % molar de solução aquosa de KOH (45 %). O reator foi inertizado por injeção de nitrogênio até 3 bar seguido de descompressão até a pressão padrão. Esta operação foi repetida mais duas vezes. Durante a agitação, o conteúdo do reator foi aquecido a 150 °C e a pressão foi reduzida até cerca de 20 mbar, para a

remoção da água da etapa catalítica por destilação. Em seguida 3012 g de OE foram adicionados a uma temperatura de 170 °C, de tal forma que a pressão no reator não subiu acima de 4 bar. A conclusão da adição por dosagem foi seguida de um período de espera até que a pressão parasse de cair. Após a obtenção de pressão constante, a reação foi adicionalmente conduzida a 170 °C por mais uma hora. Subsequentemente, a mistura de reação foi resfriada até 95 °C e desodorizada por aplicação de uma pressão ($p < 20$ mbar) com agitação por cerca de quinze minutos, para remoção de vestígios de óxido de alquileto não convertido. Em seguida o produto foi parcialmente descarregado. Subsequentemente, foram adicionados mais 692 g de OE a 170 °C sobre o intermediário remanescente no reator (653 g). Após a obtenção de pressão constante e após reação adicional final durante 1 h, o produto foi desodorizado a 95 °C, conforme anteriormente.

[126] Foi obtido um produto incolor a amarelado sólido, com um índice de OH de 15,3 mg KOH/g e um índice de acidez de -0,15 mg KOH/g. Por GPC, $M_w = 15330$ g/mol, $M_n = 12720$ g/mol e a PDI era de 1,21.

[127] 2.9.2 Esterificação: Em atmosfera de nitrogênio, 217 g do etoxilato do Exemplo 2.9.1 foram agitados com 7,30 g de ácido oleico (2,0 de equiv. molar) a 140°C e 50 mbar, até atingir um índice de acidez < 3 mg KOH/g. A água formada durante a reação foi eliminada continuamente por destilação. Após o resfriamento até temperatura ambiente, o produto de reação estava na forma de um sólido incolor e tinha um índice de acidez de 1,7 mg KOH/g, um índice de hidroxila de 10 mg KOH/g e um índice de hidrólise de 10 mg KOH/g.

[128] Exemplo 3: Exemplos de aplicação:

[129] *Exemplo 3.1: Melhor desempenho de o espessamento dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção em comparação como os etoxilatos de ésteres não inventivos em soluções aquosas de surfactante com concentração de surfactante padrão de mercado*

[130] A ação espessante do éster de alcoxilato de poliglicerol da invenção foi avaliada em comparação com ésteres de alcoxilato de poliglicerol não

inventivos, preparados internamente e em comparação com espessantes comercialmente disponíveis em formulações cosméticas. Os constituintes das formulações são nomeados nas composições na forma da nomenclatura INCI de reconhecimento geral, usando os termos em inglês. As percentagens são entendidas como significando por cento em peso.

[131] O espessantes comercialmente disponíveis usados foram os seguintes:

[132] 1. REWODERM® LI S 80:

[133] Espessante padrão a base de éster de etoxilato de glicerol,

[134] INCI: PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado (e) PEG-7 Cocoato de Glicerila

[135] 2. ANTIL® 200:

[136] Espessante padrão a base de éster de etoxilato de glicerol,

[137] INCI: PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado (e) PEG-7 Cocoato de Glicerila

[138] 3. ANTIL® 120 Plus:

[139] Espessante padrão a base de éster de etoxilato de metilglicose,

[140] INCI: PEG-120 Dioleato de Metilglicose

[141] 4. Genapol® LT:

[142] Espessante padrão a base de éster de etoxilato de diglicerol,

[143] INCI: PEG-150 Triestearato de Poligliceril-2 (e) Laureto-3 (e) Dipropilenoglicol

[144] Para examinar o desempenho de espessamento do éster de alcóxilato de poliglicerol de acordo com a invenção, quantidades definidas destes produtos foram incorporadas em sistemas de surfactante por agitação em temperatura ambiente e, em seguida, as viscosidades foram medidas.

[145] A Tabela 1 compara o melhor desempenho de espessamento dos ésteres de alcóxilato de poliglicerol de acordo com a invenção com o desempenho de espessamento dos ésteres de etoxilato padrão de mercado:

[146] Tabela 1:

Viscosidades medidas em mPa (viscosímetro Brookfield, 25°C) de uma solução aquosa de surfactante contendo 12 % em peso de uma mistura de laureto sulfato de sódio cocamidopropil betaína (proporção em peso 9:3) e 0,7 % de cloreto de sódio e espessante na quantidade especificada; pH ajustado para 5,5						
Espessante concentração → Espessante usado ↓	0,3% em peso	0,4% em peso	0,5% em peso	0,6% em peso	0,7% em peso	0,8% em peso
Éster de alcoxilato de poliglicerol A	6133	--	47840	--	85333	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol B	--	13387	20967	--	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol C	--	13867	20480	--	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol D	--	5824	13067	16053	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol E	--	--	9088	14133	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol F	--	--	8309	13813	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol G	--	--	6905	10144	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol H	--	--	13707	19998	--	--
Éster de alcoxilato de poliglicerol I (não inventivo)	--	--	--	--	--	300
PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (REWODERM® LI S 80) (não inventivo)	--	--	75	--	--	149
PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (ANTIL® 200) (não inventivo)	746	1792	3676	5451	8064	24213
PEG-120 Dioleato de Metilglicose (ANTIL® 120 Plus) (não inventivo)	3504	4128	6816	9707	22720	17293
PEG-150 Triestearato de Poligliceril-2 (e) Laureto-3 (e) Dipropilenoglicol (ANTIL® 200) (não inventivo)			2613		7851	

[147] Fica claro, a partir dos resultados apresentados na Tabela 1, que quando são usadas as mesmas quantidades da substância, são obtidos sistemas de surfactante de maior viscosidade com os ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção, do que com os ésteres de etoxilato de poligliceril não inventivos, o que significa que a quantidade necessária de

espessante para atingir uma viscosidade alvo específica é consideravelmente menor no caso dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção, do que no caso dos ésteres de etoxilato não inventivos.

Exemplo 3.2: Melhor desempenho de espessamento dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção em comparação como os ésteres de etoxilatos não inventivos em soluções aquosas de surfactante com baixa concentração de surfactante

[148] Assim como as propriedades de espessamento dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção em soluções aquosas de surfactante, com concentração de surfactante padrão de mercado, que foram mostradas no Exemplo 3.1, o desempenho de espessamento também foi examinado em soluções aquosas de surfactante com baixa concentração de surfactante. As viscosidades medidas para os ésteres de alcoxilato de poliglicerol, de acordo com a invenção, após a agitação no sistema aquoso de surfactante, são comparadas nas Tabelas 2 e 3 com aquelas viscosidades obtidas como os ésteres de etoxilatos não inventivos.

[149] Tabela 2:

Viscosidades medidas em mPa (viscosímetro Brookfield, 25°C) de uma solução aquosa de surfactante contendo 9% em peso de uma mistura de laureto sulfato de sódio e cocamidopropil betaína (proporção em peso 7:2) e 0,7 % de cloreto de sódio e espessante na quantidade especificada; pH ajustado para 5,5			
Espessante concentração → Espessante usado ↓	1,5% em peso	2,0% em peso	2,5% em peso
Éster de alcoxilato de poliglicerol E	1419		20220
Éster de alcoxilato de poliglicerol F	3168		27080
Éster de alcoxilato de poliglicerol G	2976		23947
Éster de alcoxilato de poliglicerol H		19397	51040
PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (ANTIL® 200) (não inventivo)	416	1792	11220
PEG-120 Dioleato de Metilglicose (ANTIL® 120 Plus) (não inventivo)	832	2648	11680

[150] Tabela 3:

Viscosidades medidas em mPa (viscosímetro Brookfield, 25°C) de uma solução aquosa de surfactante contendo 7% em peso de uma mistura de laureto sulfato de sódio e Cocamidopropil betaína (proporção em peso 5:2) e 1,5% de cloreto de sódio e espessante na quantidade especificada; pH ajustado para 5,5

Espessante concentração → Espessante usado ↓	0,2% em peso	0,3% em peso	0,5% em peso	1,0% em peso	1,5% em peso
Éster de alcoxilato de poliglicerol A	9643	24720			
Éster de alcoxilato de poliglicerol B			46533	96173	100000
PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (REWODERM® LI S 80) (não inventivo)	32	42			
PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (ANTIL® 200) (não inventivo)	778	1963	7232	20160	36320
PEG-120 Dioleato de Metilglicose (ANTIL® 120 Plus) (não inventivo)	917	2453	7733	14933	18427
PEG-150 Triestearato de Poligliceril-2 (e) Laureto-3 (e) Dipropilenoglicol ((ANTIL® 200) (não inventivo)		1344	5227		

[151] Conforme mostrado nas Tabelas 2 e 3, mesmo naqueles sistemas de surfactante que podem ser espessados apenas por meio de quantidades comparativamente elevadas de espessantes convencionais, devido ao seu baixo teor de substâncias laváveis ativas, podem ser obtidas viscosidades elevadas por meio de quantidades comparativamente pequenas de espessantes de acordo com a invenção.

[152] *Exemplo 3.3: Propriedades de espuma melhoradas e capacidade de cuidado da pele melhorada dos ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção em comparação com os ésteres de etoxilatos não inventivos em misturas aquosas de surfactante*

[153] Para avaliar as propriedades da espuma e de desempenho de cuidado da pele do éster de alcoxilato de poliglicerol A da invenção em formulações aquosas de surfactante, foi realizado um teste sensorial de lavagem

de mão em comparação com o éster de etoxilato do estado da técnica PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (ANTIL® 200).

[154] Um grupo, formado por dez testadores treinados, lavou as mãos de forma definida e avaliou as propriedades da espuma e a sensação na pele em uma escala de classificação de 1 (muito ruim) a 5 (muito bom).

[155] Cada um dos produtos foi testado em uma formulação de surfactante padronizada, consistindo no sistema de surfactante padrão de 9 % de laureto sulfato de sódio ativo e 3 % de Cocamidopropil Betaína ativa (ver Tabela 4).

[156] Tabela 4: Formulações de teste para o teste de lavagem das mãos a pH 5,5

Exemplos de formulação	I	II
Texapon® NSO-IS, BASF Cognis, form. a 28 % (INCI: Laureto sulfato de sódio)	32,0%	32,0%
TEGO® Betaína F 50, Evonik Industries AG, form. a 38 % (INCI: Cocamidopropil Betaína)	8,0%	8,0%
NaCl	0,7%	0,7%
Ácido cítrico	q.s.	q.s.
Água, desmineralizada	para totalizar 100	para totalizar 100
Éster de alcóxilato de poliglicerol A; PEG-7 Cocoato de Glicerila (exemplo inventivo)	0,5%	-
PEG-200 Palmato de Glicerila Hidrogenado; PEG-7 Cocoato de Glicerila (ANTIL® 200) (não inventivo)	-	0,8%

[157] As diferenças de concentração de uso são toleradas de modo a definir uma viscosidade idêntica para as formulações; os resultados do teste sensorial estão agrupados na Tabela 5.

[158] Tabela 5: Resultados do teste de lavagem das mãos

	Formulação I	Formulação II
Capacidade de formação de espuma	3,05	2,85
Creiosidade da espuma	2,90	2,75
Remoção com lavagem	3,40	3,40
Suavidade da pele	2,10	1,95

Maciez da pele	2,45	2,20
Suavidade da pele após 3 min	3,80	3,65
Maciez da pele após 3 min	3,80	3,65

[159] Pelos resultados do teste na Tabela 5 fica evidente que a formulação de acordo com a invenção, usando o éster de alcoxilato de poliglicerol A de acordo com a invenção, surpreendentemente, causa uma melhora na capacidade de formação de espuma e na cremosidade da espuma, e aumenta a suavidade e maciez da pele.

[160] *Exemplo 3.4: Suavidade melhorada de misturas de surfactantes compreendendo ésteres de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção*

[161] A suavidade das composições de acordo com a invenção foi determinada *in vitro*, pelo Teste Das Células Vermelhas do Sangue (RBC-Test), que permite que o potencial irritante de surfactantes e misturas de surfactantes seja estimado. O teste usa uma suspensão de eritrócitos obtidos a partir de sangue de porco. Dois valores são medidos: o H₅₀, que indica a quantidade de surfactante necessária para destruir 50 % dos eritrócitos e o DI, que indica o grau de destruição da hemoglobina (desnaturação), em %, pelo surfactante ou mistura de surfactantes sendo investigado, em relação à destruição causada por uma solução de dodecil sulfato de sódio a 1 %. A proporção formada entre H₅₀ (L) e DI (D), o índice L/D, é usada para estimar o potencial irritante dos surfactantes ou mistura de surfactantes medidos. Quanto maior o L/D, tanto mais suave é a classificação do surfactante ou mistura de surfactantes.

[162] De modo a avaliar o efeito do éster de alcoxilato de poliglicerol A de acordo com a invenção sobre a suavidade de uma mistura de surfactantes, o L/D foi determinado para uma mistura de surfactantes contendo 7 % em peso de uma mistura de laureto sulfato de sódio e Cocamidopropil betaína (proporção em peso de 5:2) e também 1,5 % de cloreto de sódio, em cada caso, uma vez com e outra sem o éster de alcoxilato de poliglicerol de acordo com a invenção. Os resultados foram os seguintes (ver Tabela 6).

[163] Tabela 6: Resultados do Teste de Células Vermelhas do Sangue

Mistura de surfactante		L/D
III	5 % de laureto sulfato de sódio, 2 % de Cocamidopropil betaína; 1,5 % de NaCl	0,5
IV	5 % de laureto sulfato de sódio, 2 % de Cocamidopropil betaína; 1,5 % de NaCl; 0,1% de éster de alcoxilato de poliglicerol A	0,6

[164] Os resultados do Teste de Células Vermelhas do Sangue da Tabela 6 mostram que os ésteres de etoxilato de poliglicerol da invenção são benéficos para a suavidade de uma mistura de surfactante, ao mesmo tempo em que têm boas propriedades de formação de espuma e sensoriais.

[165] Os seguintes exemplos de formulação mostram representantes ilustrativos de um grande número de composições de acordo com a invenção possíveis:

[166] Tabela 7: Exemplos adicionais de formulações

	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b
Água	Até 100%													
Éster de alcoxilato de poliglicerol A	0,5%		0,7%		1,0%		0,7%		2,0%		1,0%		0,5%	
Éster de alcoxilato de poliglicerol F		1,0%		1,5%		1,7%		1,8%		3,0%		1,8%		1,2
Laureto sulfato de sódio	9,0%	9,0%	7,0%	7,0%	6,0%	6,0%	5,0%	5,0%	5,0%	5,0%	8,0%	8,0%	9,0%	9,0%
Lauril Sulfato de Sódio														
Cocamidopropil Betaína	3,0%	3,0%	2,0%	2,0%	1,0%	1,0%	2,0%	2,0%						
Cocoanofoacetato de sódio									2,5%	2,5%	2,0%	2,0%	3,0%	3,0%
Laureto Sulfossuccinato de sódio									2,5%	2,5%				
Lauril glicosídeo														
Coco-Glicosídeo							1,0%	1,0%			1,0%	1,0%		
Cocoil glutamato de sódio														
Cloreto de sódio	0,3%	0,3%	0,7%	0,7%	1,0%	1,0%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,5%	1,0%	1,0%
Cocamida DEA			0,3%	0,3%					0,3%	0,3%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Isoestearamida MIPA; Laurato de glicerila	0,3%	0,3%					0,5%	0,5%						
Goma Xantana					0,1%	0,1%							0,5%	0,5%

	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b	7a	7b
Gliceril glicosídeo			0,3%	0,3%					0,2%	0,2%	0,3%	0,3%		
Cocoato de sacarose	0,5%	0,5%											1,0%	1,0%
Glicerina	1,0%	1,0%									1,0%	1,0%	0,5%	0,5%
PEG-7 Cocoato de glicerila					0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,5%	0,5%				
PEG-6 Glicerídeos caprílico/cáprico			0,2%	0,2%										
Trideceth-9											0,2%	0,2%		
Polissorbato 20	0,3%	0,3%											0,5%	0,5%
PEG-40 Óleo de rícino hidrogenado			0,5%	0,5%					0,7%	0,7%			0,3%	0,3%
Caprato de poligliceril-4					0,6%	0,6%								
Poliquaternium-10	0,2%	0,2%			0,1%	0,1%					0,2%	0,2%		
Cloreto de Hidroxipropiltrimônio Hidroxipropil Guar			0,2%	0,2%					0,3%	0,3%			0,3%	0,3%
Silicone Quaternium-22					0,2%	0,2%							0,3%	0,3%
Dimeticona			0,1%	0,1%							0,1%	0,1%		
Amodimeticona					0,1%	0,1%					0,1%	0,1%		
Óleo de Persea gratissima					0,1%	0,1%								
Óleo de rícino hidrogenado							0,1%	0,1%			0,2%	0,2%		
Diestearato de glicol											0,5%	0,5%		
Piritiona de zinco											0,1%	0,1%		
Benzofenona-4			0,1%	0,1%							0,1%	0,1%		
EDTA tetrassódico					0,1%	0,1%					0,1%	0,1%		
Cafeína	0,1%	0,1%									0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Queratina hidrolisada			0,1%	0,1%									0,1%	0,1%
Pantenol	0,1%	0,1%					0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Ácido cítrico	até pH 5,5													
Perfumes, corantes, conservantes	q.s.													

	8a	8b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	13a	13b
Água	até 100%.											
Éster de alcoxilato de poliglicerol A	0,7%		1,2%		3,5%		4,0%		3,5%		3,0%	
Éster de alcoxilato de poliglicerol F		1,5%		2,2%		5,0%		5,0%				
Laureto sulfato de sódio												
Lauril Sulfato de Sódio	6,0%	6,0%	5,0%	5,0%					3,5%	3,5%	6,0%	6,0%
Cocamidopropil Betaína	3,0%	3,0%	5,0%	5,0%	6,0%	6,0%			2,0%	2,0%		
Cocoanfoacetato de sódio	3,0%	3,0%					3,0%	3,0%				
Laureto Sulfossuccinato de sódio			2,0%	2,0%								
Lauril glicosídeo					5,0%	5,0%	3,0%	3,0%			3,5%	3,5%
Coco-Glicosídeo					1,0%	1,0%	5,5%	5,5%	2,0%	2,0%	2,5%	2,5%
Cocoil glutamato de sódio					1,0%	1,0%	1,5%	1,5%	0,5%	0,5%		
Cloreto de sódio	1,5%	1,5%	1,0%	1,0%							1,0%	1,0%
Cocamida DEA	1,0%	1,0%			1,0%	1,0%						
Isoestearamida MIPA; Laurato de glicerila							0,2%	0,2%	1,0%	1,0%	0,5%	0,5%
Goma Xantana					0,7%	0,7%	2,0%	2,0%	-	-	-	-
Gliceril glicosídeo	0,5%	0,5%	0,3%	0,3%			0,2%	0,2%				
Cocoato de sacarose			0,3%	0,3%	0,2%	0,2%	-	-	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Glicerina	1,0%	1,0%	0,3%	0,3%	0,4%	0,4%	1,5%	1,5%	0,5%	0,5%	1,0%	1,0%
PEG-7 Cocoato de glicerila											0,5%	0,5%
PEG-6 Glicerídeos caprílico/cáprico			0,3%	0,3%					0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Trideceth-9			0,2%	0,2%								
Polissorbato 20									0,3%	0,3%	0,2%	0,2%
PEG-40 Óleo de rícino hidrogenado			0,5%	0,5%					1,0%	1,0%	-	-
Caprato de poligliceril-4	2,0%	2,0%			0,5%	0,5%					0,5%	0,5%
Poliquaternium-10	0,1%	0,1%							0,2%	0,2%		
Cloreto de Hidroxipropiltrimônio	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%				
Hidroxipropil Guar												
Silicone Quaternium-22			0,3%	0,3%								
Dimeticona									0,1%	0,1%		
Amodimeticona	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%					0,5%	0,5%		
Óleo de Persea gratissima	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%	0,2%	0,2%				
Óleo de rícino hidrogenado									0,1%	0,1%	0,2%	0,2%
Diestearato de glicol			0,5%	0,5%			0,3%	0,3%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Piritona de zinco			-	-	-	-	-	-	0,1%	0,1%		
Benzofenona-4	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	-	-	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%		
EDTA tetrassódico			0,1%	0,1%	-	-	-	-	0,1%	0,1%		

	8a	8b	9a	9b	10a	10b	11a	11b	12a	12b	13a	13b
Cafeína					-	-	-	-	0,1%	0,1%		
Queratina hidrolisada					0,1%	0,1%	0,2%	0,2%	0,1%	0,1%		
Pantenol	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Ácido cítrico	até pH 5,5											
Perfumes, corantes, conservantes	q.s.											

[167] Tabela 8: Exemplos adicionais de formulações

	14a	14b	15a	15b	16a	16b	17a	17b	18a	18b	19a	19b	20a	20b
Água	até 100%.													
Éster de alcoxilato de poliglicerol A	0,3%		0,5		0,6		1,5%		0,5%		0,4		1,3%	
Éster de alcoxilato de poliglicerol F		0,7		1,5%		1,7%		2,5%		1,4%		1,0%		2,5%
Laureto sulfato de sódio	9%	9%	8,0%	8,0%	6,0%	6,0%			6%	6%	4,5%	4,5%		
Coco-Betaína	3%	3%	3,0%	3,0%			5,5%	5,5%						
Cocamidopropil Betaína					2,0%	2,0%			1,5%	1,5%			5,0%	5,0%
Cocoanfoacetato de sódio					2,0%	2,0%	3,0%	3,0%			4,5%	4,5%		
Lauril sulfossuccinato dissódico					1,0%	1,0%			1,5%	1,5%				
Decil Glicosídeo			1,0%	1,0%			2,0%	2,0%	1,0%	1,0%			3,0%	3,0%
Cocoil glutamato de sódio							2,5%	2,5%						
Cocoil glicinato de sódio													2,0%	2,0%
Lauroil isetonato de sódio														
Cloreto de sódio	0,7%	0,7%	0,7%	0,7%	1,0%	1,0%			1,0%	1,0%	1,7%	1,7%	1,5%	1,5%
Cocamida DEA			0,5%	0,5%			1,0%	1,0%						
Goma Xantana														
Hidroxietil etilcelulose							0,3%	0,3%						
Acrilatos / Polímero cruzado de acrilato de alquila C10-30	0,5%	0,5%											0,5%	0,5%

	14a	14b	15a	15b	16a	16b	17a	17b	18a	18b	19a	19b	20a	20b
Ácido esteárico					0,3%	0,3%								
Cocoato de sacarose	0,5%	0,5%	0,4%	0,4%			1,0%	1,0%			0,3%	0,3%		
Glicerina	1,5%	1,5%	0,3%	0,3%			0,5%	0,5%	1,0%	1,0%			0,3%	0,3%
PEG-40 Óleo de rícino hidrogenado			1,0%	1,0%										
Caprato de poligliceril-4	0,5%	0,5%					0,5%	0,5%						
Poliquaternium-11			0,2%	0,2%									0,1%	0,1%
Cloreto de Hidroxipropiltrimônio Guar					0,3%	0,3%	0,2%	0,2%					0,2%	0,2%
Dimeticona			0,3%	0,3%										
Aminopropil Dimeticona					0,5%	0,5%								
PEG-3 Diestearato			0,5%	0,5%										
Benzofenona-4			0,1%	0,1%	0,2%	0,2%								
Mentol	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%			0,1%	0,1%				
Cafeína					0,1%	0,1%							0,1%	0,1%
Álcool benzílico	0,1%	0,1%												
Cumarina	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%	0,1%	0,1%						
Proteína de trigo hidrolisada					0,1%	0,1%			0,1%	0,1%			0,1%	0,1%
Pantenol	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
Hidróxido de sódio, 25%					0,6%	0,6%							0,8%	0,8%
Ácido cítrico	até pH 6,0													
Perfumes, corantes, conservantes	q.s.													

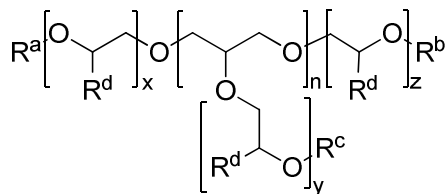
	21a	21b	22a	22b	23a	23b	24a	24b	25a	25b	26a	26b
Água												
Éster de alcoxilato de poliglicerol A	3,5%		2,7%		1,0%		1,2%		2,5%			
Éster de alcoxilato de poliglicerol F		5,0%		4,5%		2,2%	2,5%	2,5%		3,5%		
Laureto sulfato de sódio					4,0%	4,0%						

	21a	21b	22a	22b	23a	23b	24a	24b	25a	25b	26a	26b
Coco-Betaína					2,0%	2,0%						
Cocamidopropil Betaína			3,5%	3,5%			5,0%	5,0%	7,0%	7,0%	6,0%	6,0%
Cocoanfoacetato de sódio	5,0%	5,0%			2,0%	2,0%					2,0%	2,0%
Lauril sulfossuccinato dissódico					1,0%	1,0%					2,0%	2,0%
Decil Glicosídeo	4,0%	4,0%	5,0%	5,0%			2,0%	2,0%				
Cocoil glutamato de sódio	2,0%	2,0%	2,5%	2,5%	1,5%	1,5%	1,0%	1,0%				
Cocoil glicinato de sódio									3,0%	3,0%		
Lauroil isetionato de sódio	1,0%	1,0%			1,0%	1,0%	0,5%	0,5%	2,0%	2,0%		
Cloreto de sódio					1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
Cocamida DEA	0,2%	0,2%	0,5%	0,5%			0,3%	0,3%				
Goma Xantana			0,1%	0,1%	0,2%	0,2%	0,3%	0,3%	0,2%	0,2%		
Hidroxietil etilcelulose	0,1%	0,1%							0,5%	0,5%		
Acrilatos / Polímero cruzado de acrilato de alquila C10-30	0,4%	0,4%										
Ácido esteárico					0,1%	0,1%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%		
Cocoato de sacarose			0,2%	0,2%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%			0,2%	0,2%
Glicerina	0,5%	0,5%	1,0%	1,0%			1,0%	1,0%	2,0%	2,0%	1,5%	1,5%
PEG-40 Óleo de rícino hidrogenado					0,3%	0,3%						
Caprato de poligliceril-4	2,6%	2,6%										
Poliquaternium-11					0,2%	0,2%	0,3%	0,3%			0,1%	0,1%
Cloreto de Hidroxipropiltrimônio Guar	0,3%	0,3%	0,2%	0,2%	0,1%	0,1%						
Dimeticona					0,2%	0,2%						
Aminopropil Dimeticona												
PEG-3 Diestearato					0,5%	0,5%			0,5%	0,5%		
Benzofenona-4					0,2%	0,2%	0,1%	0,1%				
Mentol	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%	0,1%	0,1%				
Cafeína					0,1%	0,1%	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%
Álcool benzílico	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%			0,1%	0,1%		
Cumarina			0,1%	0,1%			0,1%	0,1%				
Proteína de trigo hidrolisada			0,2%	0,2%	0,1%	0,1%						

	21a	21b	22a	22b	23a	23b	24a	24b	25a	25b	26a	26b
Pantenol	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%			0,1%	0,1%	0,1%	0,1%		
Hidróxido de sódio, 25%	0,5%	0,5%										
Ácido cítrico	até pH 6,0											
Perfumes, corantes, conservantes	q.s.											

REIVINDICAÇÕES

1. Ésteres de alcoxilato de poliglicerol de fórmula geral (I)



Fórmula geral (I)

caracterizados por

R^a , R^b , R^c = idênticos ou diferentes e selecionados independentemente dentre H e radical acila de um ácido orgânico, de preferência H e radical acila de um ácido graxo, mais de preferência H e radical acila de um ácido graxo com 16 a 22 átomos de carbono,

com a condição de que uma média de 3 a 6, mais de preferência, de 3,5 a 5,5 e, especialmente de preferência, de 4 a 5 dos radicais R^a , R^b , R^c por molécula não são H,

R^d = idêntico ou diferente e selecionado independentemente dentre H e radicais alquila e arila, de preferência H, metila, etila, mais de preferência, H e metila, especialmente H,

n = 1,5 a 16, de preferência, 2 a 14, mais de preferência 3 a 11, com máxima preferência, 4 a 9,

x , y , z = idênticos ou diferentes e independentemente 0 a 200, de preferência 30 a 100, mais de preferência 40 a 80,

com a condição de que a soma total de $x + n \cdot y + z$ para cada molécula seja, na média, 251 a 750, de preferência 300 a 600, mais de preferência 350 a 550.

2. Ésteres de alcoxilato de poliglicerol, de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por

R^a , R^b , R^c = H ou radical acila de um ácido graxo com 16 a 22 átomos de carbono,

com a condição de que uma média de 3,5 a 6 dos radicais R^a , R^b , R^c por molécula não são H,

$R^d = H$,
 $n = 3$ a 11 ,
 $x, y, z =$ idênticos ou diferentes e independentemente 30 a 200 ,
com a condição de que a soma total de $x + n \cdot y + z$ para cada molécula
é, na média, 300 a 750 .

3. Processo para a preparação de ésteres de alcoxilato de poliglicerol
caracterizado por compreender as etapas de:

A) proporcionar um poliglicerol com um grau de polimerização n de $1,5$
a 16 , de preferência, de 2 a 14 , mais de preferência de 3 a 11 , com a máxima
preferência, de 4 a 9 ,

B) alcoxilação com 251 a 750 , de preferência 300 a 600 e, mais de
preferência, 350 a 550 mol de óxido de alquilenos selecionado do grupo do óxido
de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno e óxido de dodeceno,
especialmente óxido de etileno, por mol de poliglicerol usado no processo global,
e

C) esterificação com 3 a 6 , mais de preferência $3,5$ a $5,5$ e
especialmente de preferência 4 a 5 mol de, pelo menos, um ácido selecionado
dentre ácidos orgânicos, de preferência ácidos graxos, especialmente ácidos
graxos com 16 a 22 átomos de carbono, por mol de poliglicerol usado no
processo global.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado por** as
etapas do processo serem realizadas na sequência "A), C), B)".

5. Processo, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, **caracterizado
por:**

ser usado um poliglicerol com um grau de polimerização de 3 a 11 na
etapa A) do processo,

serem usados 300 a 750 mol de óxido de etileno por mol de poliglicerol
usado no processo global, na etapa B) do processo e

serem usados $3,5$ a 6 mol de, pelo menos, um ácido selecionado
dentre ácidos graxos com 16 a 22 átomos de carbono por mol de poliglicerol

usado no processo global, na etapa C) do processo.

6. Éster de alcoxilato de poliglicerol, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 3 a 5, **caracterizado por** ser obtenível por um processo de preparação.

7. Formulações, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 3 ou 6, **caracterizadas por** compreenderem, pelo menos, um éster de alcoxilato de poliglicerol.

8. Formulação aquosa, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada por** compreender, pelo menos, um surfactante.

9. Formulação, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada por** compreender um ou mais surfactantes em uma quantidade total de 0,1 % em peso a 20 % em peso, de preferência de 1,0 % em peso a 15 % em peso, especialmente de 5,0 % em peso a 10 % em peso, onde as percentagens em peso se referem à composição global.

10. Formulação aquosa, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada por** compreender, pelo menos, um álcool opcionalmente alcoxilado e/ou, pelo menos, um éster carboxílico opcionalmente alcoxilado.

11. Formulação, de acordo com reivindicação 10, **caracterizada por** o éster de alcoxilato de poliglicerol estar presente em uma quantidade de 30 % a 70 % em peso, com base na formulação global.

12. Uso de, pelo menos, um éster de alcoxilato de poliglicerol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 ou 6, **caracterizado por** ser como espessante para uma formulação, especialmente conforme definida em qualquer uma das reivindicações 7 a 9.

13. Uso de, pelo menos, um éster de alcoxilato de poliglicerol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 ou 6, ou de uma formulação de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 9, **caracterizado por** ser para o cuidado da pele.

14. Uso de, pelo menos, um éster de alcoxilato de poliglicerol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 ou 6, **caracterizado por** ser

para a estabilização da espuma em uma formulação, especialmente conforme definida em qualquer uma das reivindicações 7 a 9.

15. Uso de, pelo menos, um éster de alcoxilato de poliglicerol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3 ou 6, **caracterizado por** ser para a redução da irritação causada por formulações cosméticas, especialmente na pele e/ou olhos.