



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

(21) **PI 1100245-0 A2**

(22) Data de Depósito: 04/03/2011
(43) Data da Publicação: 21/08/2012
(RPI 2172)



(51) Int.Cl.:

C07C 69/67
A61K 8/37
A61Q 1/00
A61Q 3/00
A61Q 5/00
A61Q 11/00

(54) Título: ÉSTER PARCIAL DE (POLI)GLICERINA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DO REFERIDO ÉSTER, USO DO MESMO, EMULSIFICANTE, E FORMULAÇÕES COSMÉTICAS OU FARMACÊUTICAS

(30) Prioridade Unionista: 05/03/2010 DE 102010002609.3

(73) Titular(es): Evonik Goldschmidt Gmbh

(72) Inventor(es): Hannelore Foetsch, Hans Henning Wenk, Juergen Meyer, Stefan Bergfried

(57) Resumo: ÉSTERES PARCIAIS DE UMA POLIGLICERINA COM PELO MENOS UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E UM ÁCIDO CARBOXÍLICO POLIFUNCIONAL, SUA PREPARAÇÃO E EMPREGO. Objeto da invenção são ésteres parciais de (poli)glicerina especiais com pelo menos um ácido carboxílico e um ácido carboxílico polifuncional assim como seu emprego como emulsificante e formulações que contem os ésteres parciais de acordo com a invenção.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ÉSTER PARCIAL DE (POLI)GLICERINA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DO REFERIDO ÉSTER, USO DO MESMO, EMULSIFICANTE, E FORMULAÇÕES COSMÉTICAS OU FARMACÊUTICAS".

5 Campo da Invenção

Objeto da invenção são ésteres parciais especiais de (poli)glicerina com pelo menos um ácido carboxílico e um ácido carboxílico polifuncional assim como seu uso como emulsificante e formulações contendo os ésteres parciais de acordo com a invenção.

10 Estado da Técnica

Nos últimos anos no mercado cosmético há uma forte tendência no sentido de buscar produzir produtos os mais naturais possível. Para poder satisfazer a isto, é necessário poder oferecer matérias primas renováveis à base de emulsificantes poderosos. Emulsificantes usuais na cosmética
15 contêm normalmente, como grupos hidrófilos, grupos polietilenoglicol (PEG), que podem ser preparados por polimerização de óxido de etileno obtido petroquimicamente. Já que na maior parte das formulações naturais todas as matérias primas empregadas devem se originar de fontes renováveis, não são desejados emulsificantes contendo PEG em tais formulações, já que os
20 emulsificantes contendo PEG não são desejados.

Ésteres de poliglicerina são uma alternativa preferida, livre de PEG, para emulsificantes cosméticos à base de matéria prima renovável.

O emprego de ésteres de poliglicerina em cosméticos como emulsificante é uma técnica conhecida a tempos.

25 Na EP-B-0 835 862 são descritos ésteres parciais de poliglicerina que são obteníveis por esterificação de uma mistura de poliglicerina com um grau de esterificação da poliglicerina entre 30 e 75% e ácidos graxos saturados ou insaturados, lineares ou com flexibilidade de formulação ramificada com 12 até 22 átomos de C e ácidos dímeros graxos com uma funcio-
30 nalidade média de 2 até 2,4. Estes possuem a vantagem de que em particular a estabilidade a congelamento dessas emulsões é muito boa. As emulsões todavia são ainda relativamente espessas e são emulsões de á

gua/óleo (W/O), e por isso esses ésteres parciais de poliglicerina são principalmente apropriados para preparações ricas de loções e cremes.

Uma outra alternativa para emulsificantes naturais livres de PEG são também ésteres de ácido cítrico.

5 O emprego de ésteres do ácido cítrico como emulsificantes ou solubilizantes em cosméticos, também é conhecido há muito tempo; assim o emulsificante óleo/água (O/W) citrato de estearato de glicerila, (2-hidróxi-1,2,3-ácido propanotricarboxílico-1,2,3-mono-octadecanoato de propanotriol, INCI Glyceryl Stearate Citrate, CAS 39175-72-9), os ésteres de ácido cítrico
10 do estearato de glicerila, são comercialmente obteníveis entre outros sob a denominação AXOL C 62 na Firma Evonik Goldschmidt.

A WO2006034992 e WO2008092676 descrevem, por exemplo, citrato de estearato de glicerila contendo uma emulsão cosmética O/W em ligação com outros emulsificantes.

15 A WO2004112731 descreve um emulsificante O/W contendo citrato de oleato de glicerila e modificador de viscosidade.

É desvantajoso no emprego dos ésteres de ácido cítrico sua forte sensibilidade à hidrólise, que limita o escopo de emprego desses emulsificantes usualmente a uma faixa de pH de 5,5 até 8. Isto é particularmente
20 desvantajoso para o desenvolvimento de formulações cosméticas o mais naturais possível, que, por exemplo, devem atender à Ecocert. Para produtos cosméticos que devem atender às exigências da Ecocert são empregáveis para conservação, em geral, apenas ácidos orgânicos, tais como ácido benzoico ou ácido sórbico, que por sua vez requerem um valor de pH das
25 emulsões de 4 – 5. Assim, em tais formulações não podem ser empregados os ésteres de ácido cítrico usuais.

Ésteres simples de poliglicerina, tais como, por exemplo, diestearato de poliglicerina-3, distinguem-se em regra por uma limitada flexibilidade de formulação, o que, por exemplo, se mostra crítico em instabilidades da
30 emulsão em sistemas de emulsão.

Ésteres mistos de poliglicerina e metilglicose e ácido esteárico, tais como, por exemplo, diestearato de poligliceril-3 metilglicose, apresentam

um excelente potencial de estabilização e um amplo espectro de emprego. Entretanto, esses grupos metila contidos nesses produtos se baseiam na matéria-prima metanol e são assim em parte também de origem petroquímica.

5 Em princípio também podem ser empregados ésteres de sorbitano ou ésteres de sacarose como emulsificantes O/W. Uma combinação corrente é, por exemplo, estearato de sorbitano & cocoato de sacarose. Todavia, essas combinações também se distinguem, em regra, por uma estabilização limitada da emulsão e por uma pequena flexibilidade de formulação.

10 A tarefa da invenção consistiu, portanto, em preparar um emulsificante, que se baseia totalmente em matérias-primas renováveis (isto é, por exemplo, em cuja síntese não são empregados nem óxido de etileno, metanol, derivados de cloro nem derivados de enxofre) e que por isso são apropriados para a formulação de emulsões O/W (cremes, loções) com uma excelente estabilidade a armazenamento e uma sensação protetora da pele agradável.

Descrição da Invenção

Verificou-se surpreendentemente que os ésteres parciais de (poli-) glicerina descritos a seguir solucionam a tarefa proposta.

20 Objeto da invenção são, portanto, ésteres parciais de (poli-) glicerina com um ou mais ácidos carboxílicos com 10 até 24 átomos de carbono e radicais de um ácido carboxílico polifuncional, contendo ésteres parciais de (poli) glicerina de ésteres de ácido carboxílico polifuncionais da fórmula geral (I) tal como descrito na reivindicação 1, um processo para sua preparação, seu emprego como emulsificante e formulações que os contêm.

25 As vantagens dos ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção são que eles possibilitam a preparação de cosméticos e emulsões dermatológicas O/W estáveis, que podem ser conservados com o emprego de ácidos orgânicos em valores de pH de 3,5 até 5,5.

30 Uma outra vantagem é que os pigmentos de ou corpos sólidos de éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção se mantêm totalmente estáveis nos preparados de emulsão.

Objeto da presente invenção são ésteres parciais de (poli)glicerina com em média (média numérica) de 0,75 até 2,25 radicais ácidos de um ou mais ácidos carboxílicos com 10 até 24, de preferência 12 até 22, particularmente preferido 14 até 18, átomos de carbono, e em média (média numérica) de 0,005 até 0,5 radicais de um ácido carboxílico polifuncional (ácido carboxílico com polifunção), que contém ésteres parciais de (poli)glicerina de ésteres de ácido carboxílico polifuncionais, com a condição de que após a hidrólise completa do éster parcial de (poli)glicerina seja obtida uma (poli)glicerina, que apresenta uma distribuição de homólogos com (faixas preferidas indicadas entre parênteses):

Glicerina: 0,01 % em peso até 20 % em peso (3 % em peso até 12 % em peso),

Diglicerina: 0,01 % em peso até 60 % em peso (20 % em peso até 40 % em peso),

Triglicerina: 0,01 % em peso até 60 % em peso (15 % em peso até 35 % em peso),

Tetraglicerina: 0,01 % em peso até 30 % em peso (5 % em peso até 20 % em peso),

Pentaglicerina: 0,01 % em peso até 20 % em peso (0,1 % em peso até 15 % em peso) e

Oligoglicerina: qsp 100 % em peso,

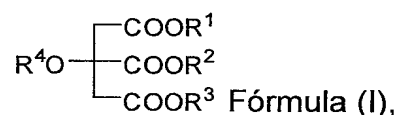
sendo que as porcentagens em peso indicadas referem-se à quantidade total de (poli)glicerina e essa distribuição é determinada pelo método de CG (cromatografia gasosa) como indicado abaixo.

Sob o termo "ácidos carboxílicos polifuncionais" ou "ácidos carboxílicos de polifunção" no sentido da presente invenção devem ser compreendidos ácidos carboxílicos, que apresentam mais do que um grupo carboxila.

Ácidos carboxílicos polifuncionais de acordo com a invenção são os ácidos dímero graxos mencionados na EP1683781, ácidos dicarboxílicos e ácidos tricarboxílicos, em particular ácido oxálico, ácido fumárico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, áci-

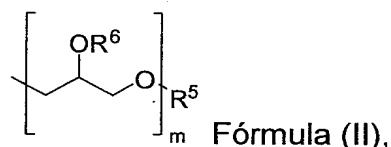
do subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, dodecanodiácido, como também ácidos hidroxidicarboxílicos ou ácidos tricarboxílicos, em particular ácido málico, ácido tartárico, ácido maleico, e ácido cítrico, como também ácidos aromáticos, em particular ácido ftálico, ácido isoftálico ou ácido tereftálico, sendo que ácido cítrico é particularmente preferido.

Assim, de acordo com a invenção, são particularmente preferidos como ésteres parciais de (poli)glicerina aqueles ésteres parciais de (poli)glicerina com uma média (média numérica) de 0,75 até 2,25 ésteres ácidos de um ou mais ácidos carboxílicos com 10 até 24, de preferência 12 até 22, particularmente preferido de 14 até 18, átomos de carbono, e em média (média numérica) de 0,005 até 0,5 de radicais ácido cítrico, contendo ésteres parciais de (poli)glicerina de ésteres de ácido cítrico da fórmula geral (I):



sendo que R^1 , R^2 , R^3 e R^4 independentemente um do outro são iguais ou diferentes e selecionados de

H ou
um radical da Fórmula geral (II)



sendo que m é maior ou igual a 1 e R^5 e R^6 independentemente um do outro são iguais ou diferentes e selecionados de

H ou
um radical acila com 10 até 24, de preferência 12 até 22, particularmente preferido de 14 até 18 átomos de carbono,

sendo que o radical acila é determinado pelo radical acila com o ácido carboxílico esterificado com a (poli)glicerina e em média (média numérica) pelo menos um dos radicais R^5 ou $\text{R}^6 = \text{H}$, com a condição de que na média (média numérica) pelo menos um radical R^1 , R^2 ou R^3 é diferente de H, e

com a condição de que após uma hidrólise completa do éster parcial de (poli)glicerina é obtida uma (poli)glicerina, que apresenta uma distribuição de homólogos com faixa preferida (indicada entre parênteses):

5 Glicerina: 0,01 % em peso até 20 % em peso (3 % em peso até 12 % em peso),

Diglicerina: 0,01 % em peso até 60 % em peso (20 % em peso até 40 % em peso),

Triglicerina: 0,01 % em peso até 60 % em peso (15 % em peso até 35 % em peso),

10 Tetraglicerina: 0,01 % em peso até 30 % em peso (5 % em peso até 20 % em peso),

Pentaglicerina: 0,01 % em peso até 20 % em peso (0,1 % em peso até 15 % em peso) e

Oligoglicerina qsp 100 % em peso, ok

15 sendo que as porcentagens em peso indicadas referem-se à quantidade total de (poli)glicerina e essa distribuição será determinada conforme abaixo pelo método de CG.

É do conhecimento do versado na técnica que poliglicerina apresenta, devido a sua característica polimérica, uma mistura estatística de diversos compostos. Poliglicerina pode apresentar ligações éter formadas entre duas posições primárias, uma primária e uma secundária, ou duas secundárias, dos monômeros de glicerina, e igualmente são conhecidas estruturas cíclicas com um ou mais anéis. Para detalhes vide, por exemplo, "*Original synthesis of linear, branched and cyclic oligoglycerol standards*", Cassel
20 et al., Eur. J. Org. Chem. 2001, 875-896.
25

Um método apropriado de CG para determinação da distribuição de homólogos inclui a hidrólise ou alcoólise do éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção, separação da poliglicerina dos ácidos originados e análise por cromatografia gasosa.

30 Aqui é cozido por 30 minutos 0,6 g do éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção em 25 ml de solução etanólica de KOH a 0,5 M sob refluxo e o pH é ajustado com ácido sulfúrico no pH 2-3. Os áci-

dos graxos originados são separados três vezes por extração, respectivamente com um volume de éter de petróleo. Os extratos unificados são concentrados por evaporação até cerca de 10 ml.

0,5 ml de uma amostra é reagido com 0,5 ml de MTBE e 1 ml de
5 hidróxido de trimetilanilínio (0,2 M em metanol) em um recipiente amostrador automático e são analisados por cromatografia gasosa. Essa é realizada em um cromatógrafo a gás, que é equipado com um injetor split/splitless, uma coluna capilar e um detector de ionização de chamas, sob as seguintes condições:

10	Injetor	290 °C, Split 30 ml
	volume de injeção:	1 µl
	colunas:	30 m *0,32 mm de HP1 0,25 µm
	gás carreador:	hélio, pressão manométrica 70 kPa
	programa de temperatura:	80 °C - 300 °C com 8 °C/min, depois condicio-
15		namento por 20 minutos a 300°C.
	Detector:	FID a 320 °C
		hidrogênio 35 ml/min
		ar 240 ml/min
		(Gás de Reposição) 12 ml/min

20 Desta forma os ácidos graxos são separados como seus metilésteres de acordo com seu comprimento de cadeia de carbono. O teor relativo dos ácidos graxos individuais pode ser determinado por avaliação das superfícies dos picos.

O resíduo extraído com éter de petróleo é ajustado com hidróxi-
25 do de bário no pH 7 até 8, e o sulfato de bário precipitado é separado por centrifugação.

O sobrenadante é removido e o resíduo é extraído três vezes com 20 ml de etanol.

Os sobrenadantes são purificados a 80 °C e concentrados a 5
30 KPa (50 mbar), o resíduo é admitido em piridina. 0,5 ml de uma amostra é reagido em um recipiente amostrador automático com 1 ml de N-metil-N-trifluoracetamida e é aquecido por 30 minutos a 80 °C.

A poliglicerina é analisada como derivado de trimetilsilila com CG, sendo empregado um cromatógrafo a gás-líquido com um injetor de coluna On e um detector de ionização de chamas sob as seguintes condições:

- Injetor: coluna on, *oven tray*
- 5 volume de injeção: 0,1 μ l
- Gás carreador: 3 ml/min de hidrogênio (fluxo constante)
- Colunas: SimDist 12 m x 0,32 mm x 0,1 μ m (Varian)
- Programa de temperatura: 65 °C – 365 °C, 10 °C/min; depois condicionamento por 15 minutos a 365 °C.
- 10 Detector (FID): 375 °C

- Sob essas condições, a poliglicerina é separada segundo o grau de polimerização; adicionalmente isômeros cíclicos podem ser separados de lineares até um grau de polimerização de cinco. As superfícies de pico dos oligômeros individuais são separadas umas das outras por uma linha vertical
- 15 no local mais profundo entre os picos. Já que a dissolução, para oligômeros que apresentam um grau de polimerização maior do que seis, é pequena, então as superfícies do pico são resumidas para heptaglicerina e oligômeros maiores e consideradas para o cálculo dos índices de polidispersividade como heptaglicerina. Para o cálculo dos índices de polidispersividade são reunidos isômeros cíclicos e lineares.
- 20

O teor relativo dos oligômeros/isômeros individuais pode ser determinado por avaliação das superfícies de pico

- De maneira análoga, esse processo também pode ser utilizado para caracterizar as matérias-primas empregadas, que são utilizadas para
- 25 preparação dos ésteres de acordo com a invenção.

- Como radicais acila para R⁵ e R⁶ nos ésteres parciais de (poli) glicerina de acordo com a invenção, interessam radicais iguais ou diferentes, sendo que é preferido que neste contexto eles sejam diferentes. Isto se deve à natureza do processo de preparação, no qual, de preferência, misturas
- 30 técnicas de ácidos carboxílicos, a partir dos quais proveem esses radicais acila, são empregadas. Radicais acila preferidos com 10 até 24, de preferência 12 até 22, particularmente preferido de 14 até 18, átomos de carbono

são os radicais acila dos ácidos, ácido láurico, ácido tridecânico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margarínico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido araquínico e ácido behênico, assim como suas misturas. Misturas totalmente naturais são, por exemplo, os ácidos de coco graxos, que como

5 constituinte principal possuem ácidos láuricos, além de ácidos graxos C_{14} - C_{18} -saturados e opcionalmente ácidos graxos C_8 - C_{10} -saturados e ácidos graxos insaturados, assim como ácidos esteáricos, que essencialmente apresentam uma mistura de ácido palmítico e ácido esteárico e levam neste contexto os radicais acila particularmente preferidos, que podem variar na

10 proporção de ácido esteárico para ácido palmítico de 100:0,01 até 0,01:100 de largura. Assim é preferida uma proporção de peso molecular de 30:70 até 95:5, particularmente uma proporção de 45:55 até 90:10.

São considerados também os radicais acila dos ácidos mono-olefínicos insaturados, por exemplo, ácidos hexadecênicos, ácidos octadecênicos, tais como ácido oleico (ácido cis-9-octadecênico) ou ácido elaidínico (ácido trans-9-octadecênico), ácidos eicosênicos e ácidos docosênicos, tais como ácido erúxico (ácido cis-13-docosênico) ou ácido brassidínico (trans-13-ácido docosênico), como também os ácidos graxos poli-insaturados, por exemplo ácidos octadecadiênicos, como ácido linoleico e

15 ácido linolênico, assim como suas misturas. Neste contexto, os ácidos graxos líquidos, tais como, ácido oleico, ácido ricinoleico, ácido erúxico e ácido isoesteárico, que contêm de 18 até 22 átomos de carbono, são particularmente apropriados. Seus pontos de congelamento, devido a uma ramificação ou a uma dupla ligação, situam-se na cadeia de hidrocarboneto abaixo

20 de 35°C. Além disso, são empregáveis misturas de ácidos graxos, que também podem compreender componentes cerosos, tais como, ácido ricinoleico endurecido.

25

De acordo com a invenção é preferido que a (poli)glicerina obtida, após a hidrólise completa do éster parcial de (poli)glicerina apresente um

30 grau de polimerização de 2 até 6, de preferência de 2,5 até 4,5, e muito particularmente preferido de 3 até 4.

Para o cálculo é calculado o grau de polimerização médio da po-

liglicerina $\langle n \rangle$ através do índice de hidroxila (OHV, em mg de KOH/g) de acordo com a fórmula $\langle n \rangle = (112200 - 18 \cdot \text{OHV}) / (74 \cdot \text{OHV} - 56100)$.

Métodos de determinação apropriados para averiguação do índice de hidroxila são, em particular, aqueles de acordo com DGF C-V 17 a
5 (53), Ph. Eur. 2.5.3 Método A e DIN 53240.

É vantajoso quando a (poli)glicerina obtida após a hidrólise completa do éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção apresenta um índice de polidispersividade de 0,8 até 2,5, de preferência de 1,0 até 1,8.

O índice de polidispersividade pode ser calculado como se segue:
10
$$\sum_i |n_i - \langle n \rangle| \cdot x_i$$
, sendo que

n_i é o grau de polimerização do oligômero individual i ,

$\langle n \rangle$ é o grau médio de polimerização da poliglicerina e

x_i é a fração de oligômero na poliglicerina, determinado segundo o método de CG descrito acima.

Ésteres parciais de (poli)glicerina vantajosos de acordo com a
15 presente invenção são caracterizados pelo fato de que, após a hidrólise completa do éster parcial de (poli) glicerina, a proporção molar dos ácidos carboxílicos derivados de R^5 e R^6 para a (poli)glicerina está entre 2:3 e 4:1, em particular entre 1:1,2 e 3:1, muito particularmente preferido entre 1:1 e
20 2:1.

Para a determinação das proporções molares são empregados como métodos o método da CG acima descrito.

De acordo com a invenção é preferido que, após a hidrólise completa do éster parcial de (poli)glicerina, a proporção molar do ácido carboxílico polifuncional obtido, em particular do ácido cítrico, para (poli)glicerina se situe entre 1:2 e 1:200, em particular entre 1:5 e 1:150, muito particularmente preferido entre 1:10 e 1:100.
25

Para determinação das proporções molares podem ser empregados, como métodos, os métodos de CG acima descritos.

Ésteres parciais de (poli)glicerina preferidos de acordo com a invenção são caracterizados pelo fato de que a proporção do índice de saponificação (VZ) para o índice de hidroxila (OHZ) está entre 1:1,3 e 1:2,6, em
30

particular entre 1:1,5 e 1:2,4, muito particularmente preferido entre 1:1,6 e 1:2,2.

O índice de acidez (SZ) do éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção é, de preferência < 50, em particular < 10, muito particularmente preferido < 5.

Métodos de determinação apropriados para verificação do índice de acidez são em particular aqueles de acordo com DGF C-V 2, Ph.Eur. 2.5.1, ISO 3682, ASTM D 974 e DIN EN ISO 2114, métodos de determinação apropriados para verificação do índice de saponificação são conforme DIN EN ISO 3657: 2003-12 e DIN 53401: 1988-06.

De acordo com a invenção é preferido que os ésteres parciais de (poli)glicerina apresentem um ponto de fusão maior do que 35°C, de preferência maior do que 40°C, em particular maior do que 45°C.

Ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção são obteníveis segundo o processo descrito a seguir; assim um outro objeto da invenção é um processo para preparação de um éster parcial de (poli) glicerina contendo éster de ácido carboxílico polifuncional ésteres parciais de (poli) glicerina) abrangendo as etapas de processo

A) Preparação de uma (poli)glicerina apresentando uma distribuição de homólogos com (entre parênteses são indicadas as faixas preferidas)

Glicerina: 0,01 até 20 (3 até 12) % em peso

Diglicerina: 0,01 até 60 (20 até 40) % em peso

Triglicerina: 0,01 até 60 (15 até 35) % em peso

Tetraglicerina: 0,01 até 30 (5 até 20) % em peso

Pentaglicerina: 0,01 até 20 (0,1 até 10) % em peso

Oligoglicerina: qsp 100 % em peso, sendo que as porcentagens em peso indicadas referem-se à quantidade total de (poli)glicerina e essa distribuição é determinada com o método de CG como acima indicado,

B) Esterificação de uma parte da (poli)glicerina com um ou mais ácidos carboxílicos com 10 até 24, de preferência 12 até 22, particularmente preferido de 14 até 18 átomos de carbono e

C) esterificação posterior com um ácido carboxílico polifuncional, sendo que a proporção molar do ácido carboxílico polifuncional empregado na etapa de processo C) para a (poli)glicerina empregada na etapa de processo A) é de 1:2 até 1:200, de preferência 1:5 até 1:150, muito particularmente preferido de 1:10 até 1:100.

Os ácidos carboxílicos polifuncionais empregados no processo de acordo com a invenção são de preferência selecionados do grupo que compreende, de preferência, que consiste em:

ácidos dímero graxos mencionados na EP1683781, ácido oxálico, ácido fumárico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, diácido dodecânico, ácido málico, ácido tartárico, ácido tartarônico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico, sendo que o ácido cítrico é particularmente preferentemente empregado.

Em uma forma de execução alternativa do processo de acordo com a invenção, a etapa de processo C) pode ser executada antes da etapa de processo B).

A proporção molar empregada no processo de acordo com a invenção dos ácidos carboxílicos empregados na etapa de processo B) para a (poli)glicerina empregada na etapa de processo A) é, de preferência, de 2:3 até 4:1, em particular de 1:1,2 até 3:1, muito particularmente preferido de 1:1 até 2:1.

De acordo com a invenção é preferido que o grau de polimerização médio da poliglicerina empregada na etapa A) seja de 2 até 6, de preferência 2,5 até 4,5, e muito particularmente preferido de 3 até 4.

A (poli)glicerina para a etapa de processo A) pode ser preparada por diversos métodos, tais como por exemplo polimerização de glicidol (por exemplo catalisado por base), polimerização de epicloridrina (por exemplo na presença de quantidades equimolares de uma base tal como NaOH) ou policondensação de glicerina.

De acordo com a invenção é preferida a preparação da (poli)glicerina através da condensação de glicerina, em particular na presença

de uma base, em particular de NaOH ou KOH. Condições de reação apropriadas são temperaturas entre 220-260 °C e pressão reduzida em uma faixa entre 2 a 80 KPa (20 até 800 mbar), em particular entre 5 a 50 KPa (50 e 500 mbar), com o que é possível uma remoção mais fácil de água.

5 Um processo particularmente preferido para preparação da (poli)glicerina com a distribuição de homólogos necessária, que além disso leva a um elevado índice de polidispersividade e ao grau de polimerização preferido, abrange as etapas de processo:

10 A1) reação de glicerina na presença de uma quantidade catalítica de base, de preferência, contém de 0,2 até 5% em peso de NaOH ou KOH relativo ao produto de reação total, em uma faixa de temperatura de 220-260 °C e em uma faixa de pressão entre 25 a 100 KPa (250 e 1000 mbar), de preferência com separação destilativa de água, até a mistura de reação menor do que 70 % em peso, de preferência menor do que 60 % em
15 peso de glicerina relativo a todo o produto da reação;

A2) reação posterior sob pressão reduzida em uma faixa de 2 a 20 KPa) 20 até 200 mbar sob separação destilativa de água e glicerina, até que o índice de hidroxila da mistura de reação seja menor do que 1400, de preferência menor do que 1200, e opcionalmente;

20 A3) neutralização do catalisador com um ácido, de preferência um ácido mineral.

No processo de acordo com a invenção, as etapas de processo B) e C) são realizadas sob as condições conhecidas pelos versados na técnica para as reações de esterificação, opcionalmente na presença de um
25 catalisador. Em particular esta esterificação é realizada com remoção de água da mistura de reação.

A etapa de processo B) é de preferência realizada a 180-260 °C, particularmente preferido a 210-250°C, e a etapa de processo C), de preferência a 100-170 °C, particularmente preferido a 120-140 °C.

30 O decurso da reação pode ser observado, por exemplo, pelo índice de acidez do produto, de modo que nas etapas de processo B) e C) é preferido que estas sejam realizadas por tanto tempo até que o índice de

acidez desejado seja atingido.

Na etapa C, o ácido carboxílico polifuncional empregado em regra não é totalmente esterificado, mas é reagido de tal forma que os ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção contenham em parte
5 ainda grupos carboxila livres.

Os ácidos carboxílicos empregados na etapa de processo B) no processo de acordo com a invenção são, de preferência, aqueles radicais acila R^5 e R^6 que foram mencionados acima como preferidos nos ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção que geram ácidos carboxílicos. Em particular neste contexto, os ácidos esteáricos acima mencionados são empregados com as proporções descritas de ácido palmítico e ácido esteárico.
10

Ésteres parciais de (poli)glicerina e ésteres parciais de (poli)glicerina obteníveis ou obtidos segundo o processo de acordo com a invenção são excelentemente apropriados para o emprego como emulsificante O/W reforçado, que se baseia exclusivamente em matérias-primas renováveis e apresenta uma grande flexibilidade de formulação, em particular em formulações cosméticas.
15

Com isso emulsificantes contendo os ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção ou ésteres parciais de (poli)glicerina obteníveis ou obtidos segundo o processo de acordo com a invenção são objeto da presente invenção. Por emulsificante, no quadro dessa invenção, compreende-se um emulsificante que consiste pelo menos em um éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção ou éster parcial de (poli)glicerina obtenível ou obtido segundo o processo de acordo com a invenção, e opcionalmente pelo menos um coemulsificante, sendo preferida a presença de um coemulsificante.
20
25

Igualmente são apropriados ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção e ésteres parciais de (poli)glicerina obteníveis ou obtidos segundo o processo de acordo com a invenção de maneira excelente para emprego na preparação de formulações cosméticas ou farmacêuticas, em particular para preparação de cremes e loções cosméticas.
30

Por cremes e loções neste contexto estão compreendidas emulsões cosméticas O/W com consistências espalháveis-pastosas ou escoáveis.

Em geral os ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a
5 invenção podem ser empregados por exemplo em cremes e loções para o cuidado da pele do rosto, corpo e mãos, em emulsões de proteção solar, em maquilagem, em aerossóis, roll-ons, sprays, lápis, por exemplo, no âmbito AP/Deo, em produtos para o cuidado de bebês, produtos para a higiene íntima, produtos para cuidados dos pés, produtos para cuidado dos cabelos,
10 produtos para cuidado das unhas, produtos para cuidado dos dentes, ou produtos para o cuidado da boca, assim como em pomadas dermatológicas.

Com isso são igualmente obtíveis ou obtidas formulações cosméticas ou farmacêuticas, em particular formulações O/W, contendo ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção ou ésteres parciais
15 de (poli)glicerina obtíveis ou obtidos segundo o processo de acordo com a invenção objeto da presente invenção. Formulações preferidas de acordo com a invenção são representadas por preparados de proteção contra o sol e formulações de maquilagem O/W.

As formulações preferidas de acordo com a invenção contêm os
20 ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção ou ésteres parciais de (poli)glicerina obtíveis ou obtidos segundo o processo de acordo com a invenção em quantidades de 0,01 até 10 % em peso, de preferência de 0,05 até 8% em peso, e particularmente preferido 0,1 até 5% em peso relativo à formulação total.

25 As formulações de acordo com a invenção podem conter, por exemplo, pelo menos um componente adicional, selecionado do grupo dos:

- Emolientes,
- Coemulsificantes,
- Espessantes/reguladores da viscosidade/estabilizadores,
- 30 Antioxidantes,
- Hidrótropos (ou polióis),
- Materiais sólidos e preenchedores,

Aditivos de brilho perolizado,
Desodorante e substâncias ativas antitranspirantes,
Repelentes de insetos,
Autobronzeadores,
5 Conservantes,
Condicionadores,
Perfumes,
Corantes,
Substâncias ativas cosméticas,
10 Aditivos de cuidados,
Agentes superengordurantes,
Solvente.

Substâncias, que, por exemplo, podem ser empregadas como substituintes dos grupos individuais, são conhecidas pelo versado na técnica e podem ser deduzidas, por exemplo, do pedido de patente alemão DE 102008001788.4. Esse pedido de patente é introduzido aqui como referência e vale assim como parte da descrição.

Com referência aos outros componentes facultativos, assim como às quantidades empregadas desses componentes, é feita menção expressa aos manuais relevantes conhecidos pelos versados na técnica, por exemplo, K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika" ("Bases e Receitas dos Cosméticos"), 2ª edição, páginas 329 até 341, editora Hüthig Buch, Heidelberg.

As quantidades dos respectivos aditivos são ajustadas segundo o emprego desejado.

Receitas de quadro típicas para os respectivos empregos são conhecidas do estado da técnica e estão, por exemplo, compreendidas nas brochuras das respectivas substâncias básicas e ativas. Essas formulações podem em regra permanecer imutáveis. Caso necessário pode-se proceder ao ajuste e otimização das modificações desejadas, mas através de ensaios simples e descomplicados.

Já que os ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a in-

venção e emulsificantes ou corpos sólidos podem se manter estáveis em todo o preparado de emulsão, são empregados sólidos e preenchedores, em particular partículas e aditivos, que são empregados para obtenção de uma sensação específica na pele, como por exemplo elastômeros de silicone, partículas de PMMA, partículas de PE, partículas de PS, partículas de náilon, nitreto de boro, amidos, mica e talco, um componente preferido e adicional.

De acordo com a invenção, são particularmente preferidas formulações que compreendem como conservante ácidos orgânicos, em particular ácido sórbico, ácido benzoico e/ou ácido desidroacético, em particular na faixa de 0,01 até 1,0 % em peso relativo à formulação total.

Além disso, as formulações de acordo com a invenção apresentam, de preferência, um valor de pH de 3,5 até 5,5, particularmente de 4,0 até 5,0.

Verificou-se, que os ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção são excelentemente apropriados para aumentar a resistência à água das formulações de acordo com a invenção. Isto é particularmente vantajoso para preparados de proteção solar, assim como também para formulações de maquiagem O/W.

Assim um outro objeto da invenção é o emprego do éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção ou éster parcial de (poli)glicerina obtenível ou obtido segundo o processo de acordo com a invenção, assim como os emulsificantes de acordo com a invenção, para aperfeiçoamento da resistência à água por parte das formulações cosméticas ou farmacêuticas, em particular de preparados para proteção solar, sendo que esses de preferência compreendem pigmentos ou corpos sólidos, em particular óxido de titânio.

Por resistência à água neste contexto compreende-se o impedimento da fácil dissolução da formulação de uma superfície, em particular da pele, por meio de contato com água. A resistência à água pode ser descrita por um simples teste *in-vitro* como determinado na Int. J. Cosm. Sci., 2007, 29, 451-460.

Nos exemplos indicados a seguir, a presente invenção é, por exemplo, descrita sem que a invenção, cujo âmbito de emprego é proveniente da descrição e das reivindicações como um todo, seja limitada às formas de execução mencionadas nos exemplos.

- 5 Todas as porcentagens (%) indicadas são porcentagem de massa quando nada diferente for indicado.

Exemplos:

Exemplo 1: Emulsificante 1:

- 90 g de poliglicerina, com um índice médio de OH de 1190 mg
10 de KOH/g, são reagidos com 210 g de ácido esteárico a 240°C com introdução de nitrogênio. A água de reação é destilada. A um índice de acidez < 2 mg de KOH/g resfria-se a poliglicerina a 130°C, introduz-se 40 g de ácido cítrico e reduz-se a pressão a 5 KPa (50 mbar). A água originada nesta reação é novamente separada. A um índice de acidez < 50 o vácuo é quebrado
15 com nitrogênio e o produto é preeenchido.

Índice de OH: 237 mg de KOH/g

índice de acidez (SZ): 45 mg de KOH/g

Índice de saponificação: 189 mg de KOH /g

Exemplo 2: Emulsificante 2:

- 20 137,2 g de poliglicerina, com um índice de OH médio de 1120 mg de KOH/g, são reagidos com 254,8 g de ácido esteárico a 240°C com introdução de nitrogênio. A água de reação é destilada. Resfria-se o éster de poliglicerina a 130°C a um índice de acidez < 2 mg de KOH/g , introduz-se 8 g de ácido cítrico e reduz-se a pressão a 5 KPa (50 mbar). A água originada
25 na reação é novamente separada. A um índice de acidez <1, o vácuo é quebrado com nitrogênio e o produto é preenchido.

Índice de OH: 235 mg de KOH/g

SZ: 2,3 mg de KOH/g

Índice de saponificação: 145 mg de KOH/g

- 30 Exemplo 3: Emulsificante 3:

152,8g de poliglicerina, com um índice de OH médio de 1000 mg de KOH/g, são reagidos com 229,2 g de ácido esteárico a 240°C com intro-

dução de nitrogênio. A água de reação é destilada. Resfria-se o éster de poliglicerina a 130°C a um índice de acidez < 2 mg de KOH/g, introduz-se 18 g de ácido cítrico e reduz-se a pressão a 5 KPa (50 mbar). A água originada na reação é novamente separada. A um índice de acidez < 3 mg de KOH/g o

5 vácuo é quebrado com nitrogênio e o produto é preenchido.

Índice de OH: 241 mg de KOH/g

SZ: 2,6 mg de KOH/g

Índice de saponificação: 140 mg de KOH /g

Exemplo 4: Emulsificante 4:

10 114,6 g de poliglicerina, com um índice de OH médio de 1120 mg de KOH/g, são reagidos com 267,4 g de ácido palmítico a 240°C com introdução de nitrogênio. A água de reação é destilada. Resfria-se o éster de poliglicerina a 130°C a um índice de acidez < 2 mg de KOH/g, introduz-se 18 g de ácido cítrico e reduz-se a pressão a 5 KPa (50 mbar). A água originada

15 na reação é novamente separada. A um índice de acidez < 3 mg de KOH/g, o vácuo é quebrado com nitrogênio e o produto é preenchido.

Índice de OH: 189 mg de KOH/g

SZ: 2,8 mg de KOH/g

Índice de saponificação: 148 mg de KOH /g

20 Exemplo 5: Emulsificante 5:

133,7 g de poliglicerina, com um índice de OH médio de 1000 mg de KOH/g, são reagidos com 248,3 g de ácido behênico a 240°C com introdução de nitrogênio. A água de reação é destilada. A um índice de acidez < 2 mg de KOH/g resfria-se o éster de poliglicerina a 130°C, introduz-se

25 18 g de ácido cítrico e reduz-se a pressão a 5 KPa (50 mbar). A água originada na reação é novamente separada. A um índice de acidez < 3 mg de KOH/g, o vácuo é quebrado com nitrogênio e o produto é preenchido.

Índice de OH: 287,9 mg de KOH/g

SZ: 2,8 mg de KOH/g

30 Índice de saponificação: 111 mg de KOH /g

Exemplos de Emprego:

Todas as concentrações nos exemplos de emprego são indica-

das em porcentagem em peso. Para preparação das emulsões foram empregados processos de homogeneização usuais conhecidos pelos versados na técnica.

5 A preparação das emulsões ocorreu, portanto, tipicamente de modo que a fase de óleo e a fase de água foram aquecidas a 70 – 75°C. Em seguida ou a fase de óleo foi agitada em água ou a fase de óleo e a fase de água foram introduzidas sem agitação. Subsequentemente, homogeneizou-se com um homogeneizador apropriado (por exemplo, Ultrathurrax) por cerca de 1-2 minutos.

10 Polímeros estabilizadores (por exemplo, carbômeros) são agitados na emulsão, de preferência como dispersão em óleo, a temperaturas de 50 – 60°C. Em seguida, homogeneiza-se brevemente.

Adição de outros ingredientes (por exemplo, conservantes, substâncias ativas) ocorreu de preferência a 40°C. Caso as receitas tenham sido conservadas com ácidos orgânicos, o valor do pH das emulsões foi ajustado a cerca de 5.

1) Diferenciação do desempenho contra o estado da técnica

Esses ensaios devem indicar que os ésteres parciais de poliglicerina de acordo com a invenção apresentam vantagens com relação à estabilidade da emulsão. Como representantes para emulsificantes O/W completamente à base de matérias-primas naturais foram selecionados assim citrato de estearato de glicerila, diestearato de poliglicerila-3 e uma combinação usual de estearato de sorbitano e cocoato de sacarose.

25 Para a verificação da estabilidade das emulsões, essas foram armazenadas por três meses à temperatura ambiente, 40°C e 45°C. Para a verificação da estabilidade a frio, além disso, armazenou-se por um mês a – 5°C e foram executados ciclos de congelamento-descongelamento de 25°C/-15°C/25°C. Modificações visíveis no quadro das manifestações ou da consistência, assim como em particular a separação de óleo ou de água, foram ponderadas como critérios de instabilidade.

30 Para assegurar uma comparação justa, foi respectivamente ajustada a quantidade de emulsificante e a respectiva quantidade de espessante

dada (álcool estearílico, estearato de glicerila) para um tipo emulsificante correspondentemente ótimo. O teor da fase de óleo total foi ajustado frequentemente a 25,0 %.

- 5 Pode ser assegurado assim que os exemplos de acordo com a invenção tivessem uma consistência de partida comparável às emulsões com os emulsificantes comparativos.

Comparação da receita do creme:

Exemplos	1	V1	V2	V3
Emulsificante 2	3,0%			
Citrato de estearato de glicerila ¹⁾		1,50%		
Diestearato de poliglicerila-3 ²⁾			3,00%	
Estearato de sorbitano; cocoato de sacarose ³⁾				4,00%
Álcool estearílico	1,0%	6,0%	1,0%	2,5%
Estearato de glicerila	2,0%		2,0%	2,5%
Palmitato de isopropila	5,0%	5,0%	5,0%	4,5%
Triglicerídeo caprílico/cáprico	9,0%	7,5%	9,0%	7,0%
Óleo de abacate	5,0%	5,0%	5,0%	4,5%
Glicerina	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
Água desmineralizada	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%
Álcool benzílico, Ácido benzoico, Ácido sórbico ⁴⁾	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%
NaOH (solução a 5%) (ajuste do valor do pH a 5,0)	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
Consistência após preparação	Pastosa, cremosa	Pastosa, cremosa	Pastosa, cremosa	Pastosa, cremosa

Exemplos	1	V1	V2	V3
Estabilidade	Estável	Separação de água após 2 meses 45°C; queda de pH a 4,5	Separação de água após 1 semana a 40°C e 45°C	Separação de água após 1 mês a RT e 40°C e após 1 semana a 45°C

¹⁾ AXOL® C 62 (Evonik Goldschmidt)

²⁾ Cremophor® GS 32 (BASF)

³⁾ Arlatone® 2121 (Croda)

⁴⁾ Rokonsal® BSB-N (ISP)

- 5 Enquanto que a formulação com o emulsificante 2 de acordo com a invenção leva a uma formulação estável a armazenamento, os cremes com os emulsificantes comparativos mostram um visível enfraquecimento na armazenabilidade.

- 10 Uma outra comparação de um éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção contra diestearato de poliglicerila-3 (V4) e a combinação de estearato de sorbitano e estearato de sacarose (V5) foi realizada em uma loção OW.

Exemplos	2	V4	V5
Emulsificante 2	3,0%		
Diestearato de poliglicerila-3 ²⁾		3,0%	
Estearato de sorbitano; cocoato de sacarose ³⁾			3,0%
Palmitato de isopropila	2,5%	2,5%	2,5%
Triglicerídeo caprílico/cáprico	4,5%	4,5%	4,5%
Óleo de Abacate	5,0%	5,0%	5,0%
Glicerina	3,0%	3,0%	3,0%
Goma xantana	0,5%	0,5%	0,5%
Água Desmineralizada	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%
Álcool benzílico, Ácido Benzoico, Ácido sórbico ⁴⁾	1,0%	1,0%	1,0%
NaOH (solução a 5%) (ajuste do valor do pH a 5,0)	q.s.	q.s.	q.s.
Consistência após a preparação	escoável	escoável	escoável
Estabilidade	Estável	Forte separação da água	Emulsão separa-se comple-

Exemplos	2	V4	V5
		após 1 mês a 45°C	tamente após 1 mês a 45°C

Aqui, mostra-se igualmente, que o emprego de um éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a invenção, em comparação com os emulsificantes comparativos, leva a uma estabilidade térmica visivelmente aperfeiçoada.

5 *Outros exemplos de emulsão.*

Esses exemplos devem indicar que os ésteres parciais de (poli)glicerina podem ser empregados em uma diversidade de formulações cosméticas.

10 Além disso, com o auxílio dos ésteres parciais de (poli)glicerina de acordo com a invenção é possível elaborar pigmentos ou corpos sólidos estáveis em preparados de emulsão.

Além disso, os exemplos mostram a boa compatibilidade com coemulsificantes típicos, óleos, espessantes e estabilizantes.

Loções O/W

Exemplos	3	4	5	6	7
Emulsificante 2	3,0%		3,0%		
Emulsificante 3		2,0%			3,0%
Emulsificante 4				3,0%	
Palmitato de isopropila	2,5%		3,0%		
Triglicerídeo caprílico/cáprico	4,5%		7,0%	5,0%	
Óleo de amêndoa	5,0%				
Óleo de abacate			5,0%		
Carbonato de dietilhexila					7,0%
Palmitato de etilhexila		7,3%	6,5%	5,8%	5,8%
Óleo mineral		6,5%			
Esteariléter PPG-15				2,0%	
Ceramida 3			0,2%		
Saliciloil Fito-esfingosina				0,2%	
Ricinoleato de cetila			2,0%		
Polímero reticulado de dimeti-				2,0 %	

Exemplos	3	4	5	6	7
cona/vinil dimeticona					
Glicerina	5,0%	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
Ácido hialurônico hidrolisado					0,2%
Goma xantana	0,5%		0,5%		
Carbômero		0,2%		0,2%	0,2%
Água desmineralizada	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%	qsp 100%
Álcool benzílico, ácido benzoico, ácido sórbico ⁴⁾	1,0%		1,0%		
NaOH (solução a 5%) (ajuste do valor do pH a 5,0)	q.s.		q.s.		
Fenoxietanol, etilhexilglicerina ⁵⁾		0,8%			
Metilisotiazolinona, metilparabeno, etilparabeno; dipropileno glicol ⁶⁾				0,8%	0,8%

⁵⁾ Euxyl® PE 9010 (Schülke)

⁶⁾ Microcare® MEM (Thor)

Cremes O/W

Exemplos	8	9	10	11	12
Emulsificante 2	3,0%		2,0%		2,0%
Emulsificante 3		3,0%		2,8%	
Estearato de glicerila	2,0%	2,0%	2,0%	2,0%	3,5%
Álcool estearílico	1,0%	2,0%	1,0%	2,0%	1,5%
Cloreto de diestearildimônio			1,0%		
cetearil sulfato de sódio				0,2%	
Bis-PEG/PPG-20/5 PEG/PPG-20/5 dimeticona, metóxi PEG/PPG-25/4 dimeticona; triglicerídeo caprílico/cáprico ⁸⁾					1,0%
Palmitato de isopropila	10,3%			10,0%	
Triglicerídeo caprílico/cáprico		7,5%	10,0%	5,0%	
Óleo de amêndoa				5,0%	
Óleo de abacate		5,0%			
Carbonato de dietilhexila	9,5%				8,5%
Palmitato de etilhexila			9,0%		5,0%
Cocoato de decila		7,0%			

Exemplos	8	9	10	11	12
Dimeticona					2,0%
Ricinoleato de cetila					1,0%
Glicerina	3,0%	3,0%	6,0%	3,0%	
Tetrapeptídeo-17, glicerina, butile- no glicol, aqua ⁷⁾	2,5%				
Curcuma Longa (extrato de raiz turmerica)		0,5%			
Carbômero	0,2%				
Água desmineralizada	qsp 100%	qsp 100%	Qsp 100%	qsp 100%	Qsp 100%
Álcool benzílico, Ácido benzoico, Ácido sórbico ⁴⁾		1,0%		1,0%	
NaOH (solução a 5%) (ajuste do valor do pH a 5,0)		q.s.		q.s.	
Metilisotiazolinona, metilpara-beno, etilparabeno; Dipropileno glicol ⁶⁾	0,8%				0,8%
Fenoxietanol, etilhexilglicerina ⁵⁾			0,7%		

⁷⁾ TEGO® Pep 4-17 (Evonik Goldschmidt)

⁸⁾ ABIL® Care XL 80 (Evonik Goldschmidt)

Loção de proteção solar:

Exemplo	13
Emulsificante 2	3,0%
Estearato de glicerila	0,5%
Álcool estearílico	0,5%
Carbonato de dietilhexila	3,0%
Triglicerídeo caprílico/cáprico	2,0%
C12-15 Benzoato de alquila	5,0%
Octocrileno	2,0%
Bis-etilhexiloxifenol metoxifenil triazina	3,0%
Polissilicona-15	2,0%
Dióxido de titânio; trimetoxicaprililsilano	5,0%
Glicerina	3,0%
Goma xantana	0,2%
Carbômero	0,3%

Exemplo	13
Água desmineralizada	qsp 100%
NaOH (solução a 5%) (ajuste do valor do pH a 6,0)	q.s.
Metilisotiazolinona, metilparabeno, etilparabeno; di-propileno glicol ⁶⁾	0,8%

Loção autobronzeadora:

Exemplo	13
Emulsificante 3	3,0%
Ceteareth-25	0,5%
Estearato de glicerila	2,5%
Álcool estearílico	1,0%
Palmitato de isopropila	3,0%
Triglicerídeo caprílico/Cáprico	3,0%
Óleo mineral	7,0%
Óleo de Jojoba	3,0%
Glicerina	3,0%
Di-hidroxiacetona	5,0%
Água desmineralizada	qsp 100%
Ácido cítrico (10% de solução) (ajuste do valor do pH a 4,0)	q.s.
Metilisotiazolinona, metilparabeno, etilparabeno; dipropileno glicol ⁶⁾	0,8%

Creme Capilar com proteção UV:

Exemplo	13
Emulsificante 5	3,0%
Triglicerídeo caprílico/cáprico	4,0%
óleo de semente de damasco	2,5%
óleo de amêndoa	2,5%
Ricinoleato de Cetearila	1,0%
Miristato de isopropila	2,0%
Álcool cetearílico	1,0%

Exemplo	13
Estearato de glicerila	1,5%
Glicerina	3,0%
metoxicinamato de etilhexila	2,0%
Polissilicona-19	0,5%
Silicone quatérnio-22	0,2%
Água desmineralizada	qsp 100%
Metilisotiazolinona, metilparabeno, etilparabeno; dipropileno glicol ⁶⁾	0,8%

AP/Deo Roll-on livre de PEG:

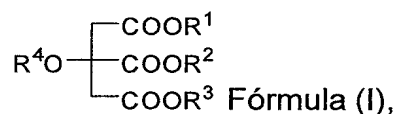
Exemplo	14
Emulsificante 2	2,5%
Triglicerídeo caprílico/cáprico	2,0%
Carbonato de dietilhexila	2,5%
PPG-14 butiléter	2,5%
Caprilato de poliglicerila-3	1,0%
Cloreto de palmitamidopropiltrimônio	1,0%
Água desmineralizada	qsp 100%
Hidroxietil celulose	1,0%
Silicone quatérnio-22	0,2%
Perfume	q.s.
Metilisotiazolinona, metilparabeno, etilparabeno; dipropileno glicol ⁶⁾	0,8%

REIVINDICAÇÕES

1. Éster parcial de (poli)glicerina, caracterizado pelo fato de que contém em média (média numérica) de 0,75 até 2,25 radicais ácidos de um ou mais ácidos carboxílicos com 10 até 24 átomos de carbono e de 0,005
 5 até 0,5 radicais de um ácido carboxílico polifuncional, em particular dímeros de ácidos graxos, ácido oxálico, ácido fumárico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, dodecanodíácido, ácido málico, ácido tartárico, ácido tartarônico, ácido maleico, ácido cítrico, ácido ftálico, e ácido tereftálico,
 10 e contendo éster parcial de (poli)glicerina de éster de ácido carboxílico polifuncional com a condição de que após a hidrólise completa do éster parcial de (poli)glicerina é obtida uma (poli)glicerina, que apresenta uma distribuição de homólogos com:

Glicerina: 0,01 % em peso até 20 % em peso,
 15 Diglicerina : 0,01 % em peso até 60 % em peso,
 Triglicerina : 0,01 % em peso até 60 % em peso,
 Tetraglicerina : 0,01 % em peso até 30 % em peso,
 Pentaglicerina : 0,01 % em peso até 20 % em peso e
 Oligoglicerina : qsp 100 % em peso.

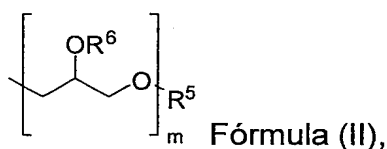
20 2. Éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido carboxílico polifuncional representa ácido cítrico e contém éster parcial de (poli)glicerina de éster de ácido cítrico de fórmula geral (I):



sendo que R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , independentemente uns dos outros, são iguais ou
 25 diferentes e selecionados de

H ou

um radical de fórmula geral (II)



sendo que m é maior ou igual a 1 e R^5 e R^6 , independentemente um do outro, são iguais ou diferentes e são selecionados de

H ou

um radical acila com 10 até 24 átomos de carbono,

5 sendo que

o radical acila é determinado pelo radical acila do ácido carboxílico esterificado com a (poli)glicerina

e na média (média numérica) pelo menos um dos radicais R^5 ou $R^6 = H$,

10 com a condição de que na média (média numérica) pelo menos um radical R^1 , R^2 ou R^3 é diferente de H.

3. Éster parcial de (poli)glicerina de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que após a hidrólise completa do éster parcial, a proporção molar dos ácidos carboxílicos obtidos derivados de R^5 e R^6 para (poli)glicerina se situa entre 2:3 e 4:1.

4. Éster parcial de (poli)glicerina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a proporção de índice de saponificação para índice de hidroxila se situa entre 1:1,3 e 1:2,6.

5. Éster parcial de (poli)glicerina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o índice de acidez é menor do que 50.

6. Éster parcial de (poli)glicerina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que apresenta um ponto de fusão maior do que 35°C.

25 7. Éster parcial de (poli)glicerina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o radical acila determinante de R^5 e R^6 é produzido a partir de uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico na proporção em peso de 30:70 até 95:5.

8. Processo para preparação de um éster parcial de (poli)glicerina, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

A) Preparação de uma (poli)glicerina que apresenta uma distribuição de homólogos com

Glicerina: 0,01 até 20 % em peso

Diglicerina : 0,01 até 60 % em peso

Triglicerina : 0,01 até 60 % em peso

Tetraglicerina : 0,01 até 30 % em peso

5 Pentaglicerina : 0,01 até 20 % em peso

Oligoglicerina : qsp 100 % em peso.

B) Esterificação de uma parte da (poli)glicerina com um ou mais ácidos carboxílicos com 10 até 24 átomos de carbono e

10 C) posterior esterificação com um ácido carboxílico polifuncional, sendo que a proporção molar do ácido carboxílico polifuncional empregado na etapa de processo C) para a (poli)glicerina empregada na etapa de processo A) é de 1:2 até 1:200.

15 9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a proporção molar empregada de um ou mais ácidos carboxílicos para (poli)glicerina é de 2:3 até 4:1.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que o ácido carboxílico polifuncional é ácido cítrico e o ácido carboxílico é uma mistura de ácido esteárico e ácido palmítico na proporção em peso de 30:70 até 95:5.

20 11. Uso do éster parcial de (poli)glicerina, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, ou do éster parcial de (poli)glicerina obtenível segundo um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que é como emulsificante.

25 12. Uso do éster parcial de (poli)glicerina, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, ou do éster parcial de (poli)glicerina obtenível segundo um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 10, caracterizado pelo fato de que é para preparação de formulações cosméticas ou farmacêuticas.

30 13. Emulsificante, caracterizado pelo fato de que contém o éster parcial de (poli)glicerina como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou ésteres parciais de (poli)glicerina obteníveis segundo um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 10.

14. Uso do éster parcial de (poli)glicerina, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, ou do éster parcial de (poli)glicerina obténível segundo um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 10, ou de um emulsificante como definido na reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que é para o aperfeiçoamento da resistência a água em formulações cosméticas ou farmacêuticas

15. Formulações cosméticas ou farmacêuticas, caracterizadas pelo fato de que contém ésteres parciais de (poli)glicerina como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 ou ésteres parciais de (poli)glicerina obténíveis segundo um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 8 a 10.

16. Formulações cosméticas ou farmacêuticas de acordo com a reivindicação 15, caracterizadas pelo fato de que o éster parcial de (poli)glicerina está contido em quantidades de 0,01 a 10% em peso.

17. Formulações cosméticas ou farmacêuticas de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizadas pelo fato de que como conservantes são compreendidos ácidos orgânicos em uma faixa de 0,01 a 1,0 % em peso.

18. Formulações cosméticas ou farmacêuticas de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizadas pelo fato de que apresentam um valor de pH de 3,5 a 5,5.

19. Invenção, caracterizada por quaisquer de suas concretizações ou categorias de reivindicação englobadas pela matéria inicialmente revelada no pedido de patente ou em seus exemplos aqui apresentados.

RESUMO

Patente de Invenção: **"ÉSTER PARCIAL DE (POLI)GLICERINA, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DO REFERIDO ÉSTER, USO DO MESMO, EMULSIFICANTE, E FORMULAÇÕES COSMÉTICAS OU FARMACÊUTICAS"**.

- 5 Objeto da invenção são ésteres parciais de (poli)glicerina especiais com pelo menos um ácido carboxílico e um ácido carboxílico polifuncional assim como seu emprego como emulsificante e formulações que contêm os ésteres parciais de acordo com a invenção.