



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

**(21) PI 0715258-2 A2**



\* B R P I 0 7 1 5 2 5 8 A 2 \*

**(22) Data de Depósito:** 25/09/2007

**(43) Data da Publicação:** 04/06/2013  
**(RPI 2213)**

**(51) Int.Cl.:**

**A61K 8/87**

**A61Q 1/06**

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO COSMÉTICA E  
PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA  
COMPOSIÇÃO COSMÉTICA

**(30) Prioridade Unionista:** 25/09/2006 US 60/846,991

**(73) Titular(es):** E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

**(72) Inventor(es):** HARI BAU SUNKARA

**(74) Procurador(es):** Carolina Nakata

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2007020703 de  
25/09/2007

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/039466de  
03/04/2008

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO COSMÉTICA E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO COSMÉTICA. A presente invenção refere-se a composições cosméticas que contêm nanodispersões aquosas de ionômeros de poliuretano com base em polítrimetileno éter glicol ("PO3G") e um ingrediente cosmético ativo. Em uma realização particularmente preferida, o PO3G é derivado predominantemente de monômeros obtidos a partir de recursos renováveis tornando os produtos de cuidados pessoais desta realização da presente invenção ambientalmente mais favoráveis em termos de sua fabricação, uso e descarte.

## **“COMPOSIÇÃO COSMÉTICA E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO COSMÉTICA”**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção refere-se a composições cosméticas que  
5 contêm dispersões aquosas de ionômeros de poliuretano nanodimensionados  
com base em politrimetileno éter glicol (“PO3G”). Em uma realização  
particularmente preferida, o PO3G é derivado predominantemente de  
monômeros obtidos a partir de recursos renováveis, o que torna as  
composições cosméticas de acordo com esta realização da presente invenção  
10 ambientalmente mais favoráveis em termos da sua fabricação, uso e descarte.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

Existe uma grande quantidade de produtos cosméticos  
disponíveis, a maior parte dos quais encontra-se na forma de soluções,  
cremes, unguentos, loções, géis, emulsões ou sólidos. Existe uma série de  
15 usos para esses produtos cosméticos que incluem, por exemplo, cuidados com  
a pele, cuidados com o corpo e para o banho, desodorantes, cuidados com as  
mãos e os pés, cuidados faciais, cuidados com os cabelos, produtos de  
barbear, cuidados dentais, produtos de toalete e lubrificação pessoal. Os  
ingredientes dos produtos formulados geralmente servem de emolientes,  
20 umectantes, umedecedores, emulsificantes, lubrificantes, antimicrobianos,  
cosméticos, fragrâncias, modificadores da reologia etc. Alguns dos produtos  
são com base em solvente e outros são com base em água.

Mais frequentemente, os produtos cosméticos contêm um  
ingrediente ativo incorporado em um veículo de fornecimento. O efeito  
25 desejado de um produto cosmético é atingido pelos ingredientes ativos  
cosméticos ou pelo próprio veículo no local de aplicação, na maior parte dos  
casos sobre a pele, cabelos e/ou unhas.

Os principais tipos de veículos cosméticos enquadram-se mais

frequentemente nas categorias a seguir: (a) soluções; (b) emulsões, tanto de óleo em água quanto de água em óleo, que incluem (por exemplo) loções e cremes; (c) suspensões; (d) géis; e (e) sólidos (incluindo semissólidos) que incluem (por exemplo) produtos em bastão. Uma extensa discussão de  
5 veículos cosméticos e de cuidados pessoais é encontrada em *Handbook of Cosmetic Science and Technology*, segunda edição, editado por M. Paye, A. O. Barel e H. I. Maibach, págs. 99-123 (2005).

Produtos cosméticos com base em dispersões de poliuretano aquosas encontram-se em um sentido geral conhecido na técnica. Vide, por  
10 exemplo, US 5.874.072, US 5.968.494, US 5.972.354, US 2002/0034558A1 e US 2004/0141942A1.

A maior parte dos ingredientes utilizados nesses produtos de cuidados pessoais é de produtos sintéticos, derivados de fontes petroquímicas. A tendência recente da indústria é de fornecer produtos aos consumidores que  
15 sejam naturais e contenham teor de produto com base em petróleo reduzido.

Dispersões aquosas de ionômeros de poliuretano com base em parte em ingredientes derivados de recursos renováveis são descritas no Pedido Norteamericano de propriedade comum com número de série 11/782098 (depositado em 24 de julho de 2007, intitulado *Polytrimethylene*  
20 *Ether-Based Polyurethane Ionomers*). O uso dessas dispersões aquosas em aplicações de cuidados pessoais é mencionado, mas não exemplificado.

Existe a necessidade que todos os fabricantes forneçam produtos com impacto ambiental reduzido. Também existe uma vantagem ambiental para os fabricantes fornecerem produtos de fontes com bases renováveis. Existe, portanto,  
25 a necessidade de produtos cosméticos compostos de ingredientes não derivados de petróleo, mas de recursos renováveis. Além disso, existe a necessidade de ingredientes e produtos que sejam ambientalmente favoráveis com relação aos seus processos de fabricação, usos e descarte.

### **DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO**

Em um primeiro aspecto, a presente invenção refere-se a uma composição cosmética que compreende uma fase contínua aquosa que contém nela dispersa um poliuretano dispersível em água nanodimensionado e pelo menos um aditivo cosmético, em que o poliuretano dispersível em água é um ionômero de poliuretano que compreende uma cadeia principal polimérica que possui funcionalidade iônica e/ou ionizável incorporada à mencionada cadeia principal polimérica, dela pendente e/ou que nela termina, em que a cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados de um produto de reação de politrimetileno éter glicol ("PO3G") e um poli-isocianato. Preferencialmente, o ionômero de poliuretano possui funcionalidade iônica suficiente para tornar o poliuretano dispersível na fase contínua aquosa. Preferencialmente, todos os ingredientes (poliuretano, ingrediente cosmético ativo e aditivos opcionais) são dispersos de forma substancialmente regular e estável ao longo de toda a fase contínua aquosa e/ou podem ser facilmente dispersos de forma substancialmente regular, por exemplo, por meio de mistura sob baixa energia (tal como agitação com as mãos).

Em um segundo aspecto, a presente invenção refere-se a uma composição cosmética que compreende uma fase contínua sólida ou semissólida que contém nela dispersa um veículo aquoso, poliuretano dispersível em água nanodimensionado e pelo menos um aditivo cosmético, em que o poliuretano dispersível em água é um ionômero de poliuretano que compreende uma cadeia principal polimérica que possui funcionalidade iônica e/ou ionizável incorporada à mencionada cadeia principal polimérica, dela pendente e/ou que nela termina, em que a cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados de um produto de reação de PO3G e um poli-isocianato. Preferencialmente, o ionômero de poliuretano possui funcionalidade iônica suficiente para tornar o poliuretano

dispersível no veículo aquoso. Preferencialmente, todos os ingredientes (veículo aquoso, poliuretano, ingrediente cosmético ativo e aditivos opcionais) são dispersos de forma substancialmente regular e estável ao longo de toda a fase contínua.

5                    Todos os ingredientes das composições de acordo com a presente invenção deverão ser farmacologicamente aceitáveis.

Em uma realização preferida, o poliuretano é um poliuretano formador de filme.

10                    Em uma realização particularmente preferida da presente invenção, o PO3G utilizado no poliuretano é produzido predominantemente a partir de monômeros (tais como 1,3-propano diol) que são derivados biologicamente.

15                    As composições cosméticas de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção são tipicamente preparadas por meio de mistura do ingrediente cosmético ativo (e outros aditivos opcionais) em uma dispersão aquosa de um ionômero de poliuretano com dimensões de nanopartículas. Em uma realização preferida, quando o ingrediente cosmético ativo não é solúvel nem dispersível na fase contínua, o ionômero de poliuretano age como um agente dispersante/emulsificante para o ingrediente.

20                    As composições cosméticas de acordo com o segundo aspecto da presente invenção são tipicamente preparadas por meio de mistura do ingrediente cosmético ativo (e outros aditivos opcionais) em uma dispersão aquosa do ionômero de poliuretano com dimensões de nanopartículas e adição em seguida de um agente solidificante (tal como um agente gelificante) para  
25                    resultar em um produto sólido ou semissólido.

As composições cosméticas de acordo com o primeiro aspecto são fluidas em temperaturas ambiente (tais como 25 °C) e incluem, por exemplo, produtos de brilho labial pinceláveis, loções para a pele e os cabelos,

xampus, esmaltes de unha, produtos modeladores de cuidados com os cabelos (tais como os destinados a aplicação com aerossol) e similares.

Composições cosméticas de acordo com o segundo aspecto incluem, por exemplo, batons, géis, bastões desodorantes e similares. Embora sem pretender que sejam fluidas a temperaturas ambiente (tais como 25 °C), estas composições podem tornar-se fluidas/espalháveis mediante aplicação a uma superfície mais quente tal como pele, lábios e unhas.

Estas e outras características e vantagens da presente invenção serão mais facilmente compreendidas pelos técnicos comuns no assunto a partir da leitura da descrição detalhada a seguir.

#### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

Todas as publicações, pedidos de patente, patentes e outras referências mencionadas no presente, caso não se indique em contrário, são incorporadas ao presente como referência para todos os propósitos como se totalmente descritas.

A menos que definido em contrário, todos os termos técnicos e científicos utilizados no presente possuem o mesmo significado comumente compreendido pelos técnicos comuns no assunto ao qual pertence a presente invenção. Em caso de conflito, terá vigência o presente relatório descritivo, incluindo as definições.

Exceto quando indicado expressamente, as marcas comerciais são exibidas em caixa alta.

A menos que indicado em contrário, todos os percentuais, partes, razões etc. são em peso.

Quando uma quantidade, concentração ou outro valor ou parâmetro for fornecido como uma faixa, faixa preferida ou lista de valores preferíveis superiores e valores preferíveis inferiores, deve-se compreender estes como descrevendo especificamente todas as faixas formadas a partir de

qualquer par de qualquer limite de faixa ou valor preferido superior e qualquer limite de faixa ou valor preferido inferior, independentemente de se as faixas são descritas separadamente. Ao indicar-se uma faixa de valores numéricos no presente, a menos que indicado em contrário, a faixa destina-se a incluir os seus extremos e todos os números inteiros e frações dentro da faixa. Não se pretende que o escopo da presente invenção seja limitado aos valores específicos indicados ao definir-se uma faixa.

Quando a expressão “cerca de” for utilizada na descrição de um valor ou extremidade de uma faixa, a descrição deverá ser compreendida como incluindo o valor específico ou extremidade indicada.

Da forma utilizada no presente, as expressões “compreende”, “que compreende”, “inclui”, “que inclui”, “contém”, “que contém” ou qualquer outra de suas variações destinam-se a cobrir uma inclusão não exclusiva. Um processo, método, artigo ou aparelho que compreende uma lista de elementos não se limita necessariamente, por exemplo, a esses elementos, mas pode incluir outros elementos não relacionados expressamente ou inerentes a esse processo, método, artigo ou aparelho. Além disso, a menos que indicado expressamente em contrário, “ou” indica um ou inclusivo e não um ou exclusivo. Uma condição A ou B é satisfeita por qualquer dos seguintes: A é verdadeiro (ou presente) e B é falso (ou ausente), A é falso (ou ausente) e B é verdadeiro (ou presente) e ambos, A e B, são verdadeiros (ou presentes).

O uso de “um” ou “uma” é empregado para descrever elementos e componentes de acordo com a presente invenção. Isso é feito meramente por conveniência e para gerar um sentido geral da presente invenção. O presente relatório descritivo deverá ser lido como incluindo um ou pelo menos um e o singular também inclui o plural, a menos que seja óbvio que se pretenda em contrário.

Os materiais, métodos e exemplos do presente são apenas ilustrativos e, exceto conforme indicado especificamente, não se destinam a ser

limitadores. Embora métodos e materiais similares ou equivalentes aos descritos no presente possam ser utilizados na prática ou teste da presente invenção, são descritos métodos e materiais apropriados.

A presente invenção refere-se a composições cosméticas que são derivadas de dispersões aquosas ou ionômeros de poliuretano tais como os descritos no Pedido Norteamericano com número de série 11/782098 incorporado anteriormente (depositado em 24 de julho de 2007 e intitulado *Polytrimethylene Ether-Based Polyurethane Ionomers*). Particularmente, as dispersões aquosas são de ionômeros de poliuretano com dimensões de nanopartículas.

“Com dimensões de nanopartículas”, da forma utilizada no presente, indica partículas de menos de um micron. Preferencialmente, o tamanho de partícula é de cerca de 0,005 a cerca de 0,5 micron. O tamanho médio de partícula deverá ser preferencialmente de menos de cerca de 0,5 micron, preferencialmente de cerca de 0,005 a cerca de 0,3 micron. O pequeno tamanho de partícula aumenta a estabilidade das partículas dispersas. Da forma utilizada no presente, tamanho de partícula designa um tamanho de partícula numérico médio conforme medido por meio de métodos de medição de tamanhos de partículas convencionais bem conhecidos dos técnicos no assunto, tais como fracionamento do fluxo de campo de sedimentação, espectroscopia de correlação de fótons (PCS) ou centrifugação de disco. Ao utilizar-se PCS como o método de dimensionamento de partículas, o diâmetro médio de partícula é o diâmetro médio de partícula Z conhecido dos técnicos no assunto.

As composições cosméticas de acordo com a presente invenção são fluidas (dispersões, emulsões ou suspensões) ou sólidas ou semissólidas, que contêm pelo menos um ingrediente cosmético ativo, um ionômero de poliuretano com dimensões de nanopartículas e um veículo aquoso. A forma física da composição cosmética determinará como estes diversos componentes

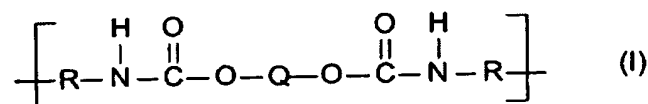


estão contidos na composição.

### IONÔMERO DE POLIURETANO

Conforme indicado anteriormente, o ionômero de poliuretano compreende uma cadeia principal polimérica que possui funcionalidade iônica e/ou ionizável incorporada à mencionada cadeia principal polimérica, dela pendente e/ou que nela termina, em que a cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados de um produto de reação de PO3G e um poli-isocianato, em que o mencionado ionômero de poliuretano possui preferencialmente funcionalidade iônica suficiente para tornar o poliuretano dispersível na fase contínua aquosa (veículo aquoso).

Preferencialmente, pelo menos cerca de 20% em peso, de maior preferência pelo menos cerca de 25% em peso e, de preferência ainda maior, pelo menos cerca de 40% em peso do poliuretano (com base no peso do poliuretano) compreendem um ou mais segmentos não iônicos da fórmula geral (I):



em que:

- cada R é individualmente o resíduo de um composto de diisocianato após a abstração dos grupos isocianato; e
- Q é o resíduo de um diol oligomérico ou polimérico após a abstração dos grupos hidroxila, em que o diol oligomérico ou polimérico é PO3G.

Preferencialmente, Q por si próprio constitui pelo menos cerca de 20% em peso, de maior preferência pelo menos cerca de 25% em peso e, de preferência ainda maior, pelo menos cerca de 40% em peso do poliuretano, com base no peso do poliuretano.

O poliuretano é preferencialmente preparado a partir de (a) um componente de polioliol (dois ou mais grupos OH) que compreende pelo menos cerca de 40% em peso de PO3G, com base no peso do componente de polioliol;

(b) um componente de poli-isocianato que compreende um di-isocianato; e (c) um reagente hidrofílico que compreende um composto selecionado a partir do grupo que consiste de (i) um mono ou di-isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável e (ii) um ingrediente reativo de isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável. Estes componentes reagem para formar um pré-polímero com funcionalidade isocianato com funcionalidade iônica e/ou ionizável, que pode ter sua cadeia estendida e/ou cadeia encerrada conforme descrito com mais detalhes abaixo.

#### **COMPONENTE DE POLIOL**

Conforme indicado acima, o componente de polioliol compreende pelo menos cerca de 40% em peso de PO3G, de maior preferência pelo menos cerca de 50% em peso de PO3G, de preferência ainda maior pelo menos cerca de 75% em peso de PO3G e, de preferência ainda maior, pelo menos cerca de 90% em peso de PO3G, com base no peso do componente de polioliol.

Em uma realização, o PO3G pode ser misturado com outros compostos reativos com isocianato polifuncionais de polímeros e/ou oligoméricos, tais como polióis, poliaminas, polióis, politioaminas, póli-hidroxitiois e póli-hidroxilaminas. Quando misturados, prefere-se utilizar componentes difuncionais e, de maior preferência, um ou mais dióis que incluem, por exemplo, dióis de poliéter, dióis de poliéster, dióis de policarbonato, dióis de poliacrilato, dióis de poliolefina e dióis de silicone.

Nesta realização, o PO3G é preferencialmente misturado com cerca de 60% em peso ou menos, de maior preferência cerca de 50% ou menos, de preferência ainda maior cerca de 25% em peso ou menos e, de preferência ainda maior, cerca de 10% em peso ou menos dos outros compostos reativos com isocianato.

#### **POLITRIMETILENO ÉTER GLICOL (PO3G)**

Politrimetileno éter glicóis são oligômeros e polímeros em que

pelo menos 50% das unidades de repetição são unidades de trimetileno éter. De maior preferência, cerca de 75% a 100%, de preferência ainda maior cerca de 90% a 100% e, de preferência ainda maior, cerca de 99% a 100% das unidades de repetição são unidades de trimetileno éter.

5                    Politrimetileno éter glicóis são preferencialmente preparados por meio de policondensação de monômeros que compreendem 1,3-propanodiol, de forma a resultar em polímeros ou copolímeros que contêm ligação - (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)- (tais como unidades de repetição de trimetileno éter). Conforme indicado acima, pelo menos 50% das unidades de repetição são  
10 unidades de trimetileno éter.

                    Além das unidades de trimetilenoéter, podem também estar presentes quantidades menores de outras unidades, tais como outras unidades de repetição de polialquilenos éter. No contexto do presente relatório descritivo, a expressão "politrimetileno éter glicol" engloba politrimetileno éter glicol  
15 elaborado a partir de 1,3-propanodiol essencialmente puro, bem como os oligômeros e polímeros (incluindo os descritos acima) que contêm até cerca de 50% em peso de comonômeros.

                    O 1,3-propanodiol empregado na preparação dos politrimetileno éter glicóis pode ser obtido por meio de qualquer dos diversos processos  
20 químicos bem conhecidos ou de processos de transformação bioquímica. De maior preferência, o 1,3-propanodiol é obtido bioquimicamente a partir de uma fonte renovável (1,3-propanodiol "biologicamente derivado").

                    A fonte de maior preferência de 1,3-propanodiol é por meio de um processo de fermentação utilizando uma fonte biológica renovável. Como um  
25 exemplo ilustrativo de um material de partida de uma fonte renovável, foram descritos processos bioquímicos de 1,3-propanodiol (PDO) que utilizam estoques de alimentação produzidos a partir de recursos biológicos e renováveis, tais como estoque de alimentação de milho. Linhagens bacterianas

capazes de converter glicerol em 1,3-propanodiol, por exemplo, são encontradas nas espécies *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium* e *Lactobacillus*. Este método é descrito em várias patentes, que incluem US 5.633.362, US 5.686.276 e US 5.821.092. US 5.821.092, por exemplo, descreve, entre outros, um processo de produção biológica de 1,3-propanodiol a partir de glicerol utilizando organismos recombinantes. O processo incorpora bactéria *E. coli*, transformada com um gene de diol desidratase pdu heterólogo que possui especificidade para 1,2-propanodiol. O *E. coli* transformado é cultivado na presença de glicerol como uma fonte de carbono e 1,3-propanodiol é isolado dos meios de crescimento. Como bactéria e leveduras podem converter glicose (tal como açúcar de milho) ou outros carbo-hidratos em glicerol, os processos descritos nessas publicações fornecem uma fonte rápida, barata e ambientalmente responsável de monômero 1,3-propanodiol.

O 1,3-propanodiol derivado biologicamente, tal como produzido por meio dos processos descritos e indicados acima, contém carbono do dióxido de carbono atmosférico incorporado pelas plantas, que compõem o estoque de alimentação para a produção do 1,3-propanodiol. Desta forma, o 1,3-propanodiol derivado biologicamente preferido para uso no contexto da presente invenção contém apenas carbono renovável e não carbono com base em petróleo ou com base em combustíveis fósseis. O politrimetileno éter glicol e composições de cuidados pessoais de acordo com a presente invenção que utilizam o 1,3-propanodiol derivado biologicamente, portanto, possui menos impacto sobre o ambiente, pois o 1,3-propanodiol utilizado nas composições não esgota os combustíveis fósseis em contínua redução e, mediante degradação, libera novamente preto de carvão para a atmosfera para novo uso pelas plantas. Desta forma, as composições de acordo com a presente invenção podem ser caracterizadas como mais naturais e possuindo menos impacto ambiental que composições similares que compreendem glicóis com base em petróleo.

O 1,3-propanodiol biologicamente derivado e polítrimetileno éter glicóis podem ser diferenciados de compostos similares produzidos a partir de uma fonte petroquímica ou de carbono de combustível fóssil por meio de impressões digitais isotópicas de carbono duplas. Este método diferencia de forma útil materiais quimicamente idênticos e aporta carbono no copolímero por fonte (e, possivelmente, ano) de crescimento do componente biosférico (planta). Os isótopos,  $^{14}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$ , trazem informações complementares para este problema. O isótopo de datação de radiocarbono ( $^{14}\text{C}$ ) com a sua meia vida nuclear de 5730 anos, permite claramente que se atribua amostras de carbono entre estoques de alimentação fósseis ("mortos") e biosféricos (vivos") (Currie, L. A., *Source Apportionment of Atmospheric Particles, Characterization of Environmental Particles*, J. Buffle e H. P. van Leeuwen, Eds. 1 de Vol. I de *IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series* (Lewis Publishers, Inc.) (1992) 3-74). A premissa básica da datação de radiocarbono é que a consistência da concentração de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera gera a constância de  $^{14}\text{C}$  em organismos vivos. Ao lidar com uma amostra isolada, a idade de uma amostra pode ser aproximadamente deduzida pela relação:

$$t = (-5730/0,693) \ln (A/A_0)$$

em que  $t$  = idade, 5730 anos é a meia vida de radiocarbono,  $A$  e  $A_0$  são a atividade de  $^{14}\text{C}$  específica da amostra e do padrão moderno, respectivamente (Hsieh, Y., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 460 (1992)). Devido a testes nucleares atmosféricos desde 1950 e à queima de combustível fóssil desde 1850, entretanto,  $^{14}\text{C}$  adquiriu uma segunda característica de tempo geoquímico. A sua concentração em  $\text{CO}_2$  atmosférico e, portanto, na biosfera viva, aproximadamente dobrou no pico dos testes nucleares, em meados dos anos 1960. Desde então, vem retornando gradualmente à taxa isotópica de linha base cosmogênica (atmosférica) estável ( $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) de cerca de  $1,2 \times 10^{-12}$ , com uma "meia vida" de relaxamento aproximada de sete a dez anos (esta

última meia vida não deve ser tomada literalmente; ao contrário, deve-se utilizar a função de degradação/entrada nuclear atmosférica detalhada para rastrear a variação do  $^{14}\text{C}$  atmosférico e biosférico desde o início da era nuclear). É esta última característica de tempo de  $^{14}\text{C}$  biosférico que sustenta a promessa de datação anual de carbono biosférico recente.  $^{14}\text{C}$  pode ser medido por meio de espectroscopia de massa aceleradora (AMS), com resultados fornecidos em unidades de “fração de carbono moderno” ( $f_M$ ).  $f_M$  é definido pelos Materiais de Referência Padrão (SRMs) do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) 4990B e 4990C, conhecidos com padrões de ácidos oxálicos HOxI e HOxII, respectivamente. A definição fundamental refere-se a 0,95 vezes o isótopo  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  HOxI (indicado como AD 1950). Este é aproximadamente equivalente a madeira pré-Revolução Industrial com degradação corrigida. Para a biosfera viva atual (material de planta),  $f_M \approx 1,1$ .

A razão de isótopos de carbono estáveis ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) fornece um processo complementar de discriminação e repartição de fontes. A razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em um dado material com fontes biológicas é uma consequência da razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  em dióxido de carbono atmosférico no momento em que o dióxido de carbono é fixado e também reflete o processo metabólico preciso. Também ocorrem variações regionais. Petróleo, plantas  $\text{C}_3$  (a folha larga), plantas  $\text{C}_4$  (as gramas) e carbonatos marinhos exibem diferenças significativas em  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e os valores  $\delta^{13}\text{C}$ . Além disso, material de lipídios de plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  apresentam análises diferentes de materiais derivados dos componentes de carbo-hidrato das mesmas plantas em consequência do processo metabólico. Dentro da precisão da medição,  $^{13}\text{C}$  exibe grandes variações devido a efeitos de fracionamento isotópico, dos quais o mais significativo para a presente invenção é o mecanismo fotossintético. A principal causa de diferenças na razão de isótopos de carbono em plantas apresenta associação íntima com diferenças no

processo de metabolismo de carbono fotossintético nas plantas, particularmente a reação que ocorre durante a carboxilação primária, ou seja, a fixação inicial de CO<sub>2</sub> atmosférico. Duas classes grandes de vegetação são as que incorporam o ciclo fotossintético “C<sub>3</sub>” (ou Calvin-Benson) e as que incorporam o ciclo fotossintético “C<sub>4</sub>” (ou Hatch-Slack). Plantas C<sub>3</sub>, tais como lenhosas e coníferas, são dominantes nas zonas de clima temperado. Em plantas C<sub>3</sub>, a reação de carboxilação ou fixação de CO<sub>2</sub> primário envolve a enzima ribulose-1,5-difosfato carboxilase e o primeiro produto estável é um composto de carbono 3. Plantas C<sub>4</sub>, por outro lado, incluem plantas tais como gramas tropicais, milho e cana de açúcar. Em plantas C<sub>4</sub>, uma reação de carboxilação adicional que envolve uma outra enzima, fosfoenolpiruvato carboxilase, é a reação de carboxilação primária. O primeiro composto de carbono estável é um ácido com quatro carbonos, que é descarboxilado em seguida. O CO<sub>2</sub> liberado desta forma é novamente fixado pelo ciclo C<sub>3</sub>.

As plantas C<sub>4</sub> e C<sub>3</sub> exibem uma faixa de razões isotópicas <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, mas os valores típicos são de cerca de -10 a -14 por mil (C<sub>4</sub>) e -21 a -26 por mil (C<sub>3</sub>) (Weber et al, *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2942 (1997)). Carvão e petróleo enquadram-se geralmente nesta última faixa. A escala de medição <sup>13</sup>C foi originalmente definida por um zero definido por uma pedra calcária de belenita PD (PDB), em que os valores são fornecidos em partes por mil desvios deste material. Os valores “δ<sup>13</sup>C” são em partes por milhar (por mil), abreviadamente ‰, e são calculados conforme segue:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}} \times 1000\text{‰}$$

Como o material de referência (RM) PDB foi exaurido, foi desenvolvida uma série de RMs alternativos em cooperação com IAEA, USGS, NIST e outros laboratórios de isótopos internacionais selecionados. A notação

para os desvios por milhar de PDB é  $\delta^{13}\text{C}$ . São realizadas medições sobre  $\text{CO}_2$  por meio de espectrometria de massa de razão estável em alta precisão (IRMS) sobre íons moleculares com massas 44, 45 e 46.

1,3-Propanodiol derivado biologicamente e composições que  
5 compreendem 1,3-propanodiol biologicamente derivado podem ser, portanto, completamente diferenciados dos seus parceiros derivados petroquímicos com base em  $^{14}\text{C}$  ( $f_M$ ) e impressão digital isotrópica de carbono duplo, o que indica novas composições de matéria. A capacidade de diferenciar estes produtos é benéfica no rastreamento desses materiais no comércio. Produtos que  
10 compreendem, por exemplo, perfis de isótopos de carbonos “novos” e “antigos” podem ser diferenciados de produtos fabricados apenas com materiais “antigos”. Desta forma, os materiais do presente podem ser acompanhados no comércio com base no seu perfil exclusivo e para os propósitos de definição da competição, determinação da vida útil e, especialmente, para determinar o  
15 impacto ambiental.

Preferencialmente, o 1,3-propanodiol utilizado como reagente ou como componente do reagente possuirá uma pureza de mais de cerca de 99% e, de maior preferência, mais de cerca de 99,9% em peso, conforme determinado por meio de análise cromatográfica de gás. São particularmente  
20 preferidos os 1,3-propanodióis purificados conforme descrito em US 20040260125A1, US 20040225161A1 e US 20050069997A1 e polítrimetileno éter glicol elaborado a partir deles conforme descrito em US 20050020805A1.

O 1,3-propanodiol purificado possui preferencialmente as características a seguir:

25 (1) uma absorção ultravioleta a 220 nm de menos de cerca de 0,200 e a 250 nm de menos de cerca de 0,075 e, a 275 nm, de menos de cerca de 0,075; e/ou

(2) uma composição que possui valor de coloração  $L^*a^*b^*$  “b\*”



de menos de cerca de 0,15 (ASTM D6290) e uma absorção a 270 nm de menos de cerca de 0,075; e/ou

(3) uma composição de peróxido de menos de cerca de 10 ppm; e/ou

(4) uma concentração de impurezas orgânicas totais (compostos orgânicos diferentes de 1,3-propanodiol) de menos de cerca de 400 ppm, de maior preferência menos de cerca de 300 ppm e, de preferência ainda maior, menos de cerca de 150 ppm, conforme medido por meio de cromatografia de gás.

O material de partida para a elaboração de politrimetileno éter glicol dependerá do politrimetileno éter glicol desejado, disponibilidade de materiais de partida, catalisadores, equipamento etc. e compreende “reagente 1,3-propanodiol”. Por “reagente 1,3-propanodiol”, indica-se 1,3-propanodiol e oligômeros e pré-polímeros de 1,3-propanodiol que possuem preferencialmente um grau de polimerização de 2 a 9 e suas misturas. Em alguns casos, pode ser desejável utilizar até 10% ou mais de oligômeros com baixo peso molecular quando forem disponíveis. Desta forma, preferencialmente, o material de partida compreende 1,3-propanodiol e o seu dímero e trímero. Um material de partida particularmente preferido é composto de cerca de 90% em peso ou mais de 1,3-propanodiol, preferencialmente 99% em peso ou mais de 1,3-propanodiol, com base no peso do reagente 1,3-propanodiol.

Politrimetileno éter glicol pode ser elaborado por meio de uma série de processos conhecidos na técnica, tais como os descritos em US 6.977.291 e US 6.720.459. Um processo preferido é descrito em US 20050020805A1 incorporada anteriormente.

Conforme indicado acima, politrimetileno éter glicol pode conter menores quantidades de outras unidades de repetição de polialquilenos éter além das unidades de trimetileno éter. Os monômeros para uso na preparação

de politrimetileno éter glicol podem, portanto, conter até 50% em peso (preferencialmente cerca de 20% em peso ou menos, de maior preferência cerca de 10% em peso ou menos e, de preferência ainda maior, cerca de 2% em peso ou menos) de dióis de comonômeros além do reagente 1,3-propanodiol. Dióis de comonômeros que são apropriados para uso no processo incluem dióis alifáticos, tais como etileno glicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,5-pentanodiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol e 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluoro-1,12-dodecanodiol; dióis cicloalifáticos, tais como 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol e isossorbeto; e compostos póli-hidróxi, tais como glicerol, trimetilolpropano e pentaeritritol. Um grupo preferido de dióis de comonômero é selecionado a partir do grupo que consiste de etileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, dióis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (tais como 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol e 1,10-decanodiol) e isossorbeto, bem como suas misturas. Um diol particularmente preferido diferente de 1,3-propanodiol é etileno glicol e dióis C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> podem também ser particularmente úteis.

Um politrimetileno éter glicol preferido que contém comonômeros é póli(trimetilenoetileno éter) glicol tal como descrito em US 2004/0030095A1. Póli(trimetilenocoetileno éter) glicóis preferidos são preparados por meio de policondensação catalisada por ácido de 50 a cerca de 99% molar (preferencialmente cerca de 60 a cerca de 98% molar e, de maior preferência, cerca de 70 a cerca de 98% molar) de 1,3-propanodiol e até 50 a cerca de 1% molar (preferencialmente, cerca de 40 a cerca de 2% molar e, de maior preferência, cerca de 30 a cerca de 2% molar) de etileno glicol.

Politrimetileno éter glicóis úteis na prática da presente invenção podem conter pequenas quantidades de outras unidades de repetição, tais

como de diácidos ou diésteres alifáticos ou aromáticos, tais como descrito em US 6.608.168. Este tipo de politrimetileno éter glicol pode também ser denominado “politrimetileno éter éster aleatório” e pode ser preparado por meio de policondensação de reagente 1,3-propanodiol e cerca de 10 a cerca de 5 0,1% molar de diácido alifático ou aromático ou seus ésteres, tais como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido bibenzoico, ácido naftálico, bis(p-carboxifenil)metano, ácido 1,5-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,7-naftaleno dicarboxílico, ácido 4,4'-sulfonil dibenzoico, ácido p-(hidroxietóxi)benzoico e suas combinações; tereftalato, bibenzoato, 10 isoftalato, naftalato e ftalato de dimetila; e suas combinações. Destes, são preferidos ácido tereftálico, tereftalato de dimetila e isoftalato de dimetila.

Os politrimetileno éter glicóis preferidos para uso no presente geralmente possuem um peso molecular numérico médio de cerca de 200 a cerca de 5000 e, preferencialmente, cerca de 200 a cerca de 2000. Os 15 politrimetileno éter glicóis preferidos para uso no presente são tipicamente polímeros polidispersos que possuem uma polidispersão de, preferencialmente, cerca de 1,0 a cerca de 2,2, de maior preferência cerca de 1,2 a cerca de 2,0 e, de preferência ainda maior, cerca de 1,2 a cerca de 1,8.

Os politrimetileno éter glicóis para uso na presente invenção 20 possuem preferencialmente um valor de coloração de menos de cerca de 100 APHA e, de maior preferência, menos de cerca de 50 APHA.

Politrimetileno éter glicol, conforme descrito acima, deverá geralmente possuir baixa toxicidade oral aguda e não ser um irritante para a pele ou os olhos, ou um sensibilizante da pele.

25

#### **OUTROS COMPONENTES REATIVOS DE ISOCIANATO**

Conforme indicado acima, o PO3G pode ser combinado com outros componentes reativos de isocianato polifuncionais, preferencialmente até cerca de 60% em peso, mais notadamente polióis oligoméricos e/ou poliméricos.

Polióis apropriados contêm pelo menos dois grupos hidroxila e, preferencialmente, possuem um peso molecular de cerca de 60 a cerca de 6000. Destes, os polióis poliméricos são mais bem definidos pelo peso molecular numérico médio e podem variar de cerca de 200 a cerca de 6000, preferencialmente cerca de 300 a cerca de 3000 e, de maior preferência, cerca de 500 a cerca de 2500. Os pesos moleculares podem ser determinados por meio de análise de grupos hidroxila (número OH).

Exemplos de polióis poliméricos incluem poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliacetais, poli(meta)acrilatos, amidas de poliéster, politioéteres e polímeros misturados tais como poliéster-policarbonatos em que ligações éster e carbonato são encontradas no mesmo polímero. Também são incluídos polióis com base em vegetais. Pode também ser utilizada uma combinação desses polímeros. Um poliol de poliéster e um poliol de póli(meta)acrilato, por exemplo, podem ser utilizados na mesma síntese de poliuretano.

Polióis de poliéster apropriados incluem produtos de reação de álcoois póli-hídricos, preferencialmente di-hídricos, aos quais podem ser opcionalmente adicionados álcoois tri-hídricos e ácidos carboxílicos polibásicos (preferencialmente dibásicos). No lugar destes ácidos policarboxílicos, os anidridos de ácido carboxílico correspondentes ou ésteres de ácido policarboxílico de álcoois inferiores ou suas misturas podem ser utilizados para a preparação dos poliésteres.

Os ácidos policarboxílicos podem ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e/ou heterocíclicos ou suas misturas e podem ser substituídos, por exemplo, por átomos de halogênio e/ou insaturados. São mencionados os seguintes como exemplos: ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecildioico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anidrido de ácido ftálico, anidrido de ácido tetra-hidroftálico,

anidrido de ácido hexa-hidroftálico, anidrido de ácido tetracloroftálico, anidrido de ácido endometileno tetra-hidroftálico, anidrido de ácido glutárico, ácido maleico, anidrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos graxos diméricos e triméricos tais como ácido oleico, que podem ser misturados com ácidos  
5 graxos monoméricos, tereftalatos de dimetila e tereftalato bisglicol.

Álcoois póli-hídricos apropriados incluem, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol (1,2) e (1,3), butileno glicol (1,4) e (1,3), hexanodiol (1,6), octanodiol (1,8), neopentil glicol, ciclo-hexanodimetanol (1,4-bis-hidroxi-  
10 metilciclo-hexano), 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, polietileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicol, dibutileno glicol e polibutileno glicol, glicerina, trimetilolpropano, seus éter glicóis e suas misturas. Os polióis de poliéster podem também conter uma parte de grupos terminais carboxila. Poliésteres de lactonas, tais como  $\gamma$ -caprolactona, ou ácidos hidroxicarboxílicos, tais como  
15 ácido ômega-hidroxicaproico, podem também ser utilizados.

Dióis de poliéster preferíveis para mistura com PO3G são adipato de (poli)butileno hidroxil-terminado, succinato de (poli)butileno, adipato de (poli)etileno, adipato de (poli)1,2-propileno, adipato de (poli)trimetileno, succinato de (poli)trimetileno, diol de éster de ácido poliláctico e  
20 policaprolactona diol. Outros dióis de poliéster hidroxil terminados são copoliésteres que compreendem unidades de repetição derivados de um diol e um ácido dicarboxílico sulfonatado e preparados conforme descrito em US 6.316.586. O ácido dicarboxílico sulfonatado preferido é ácido 5-sulfoisoftálico e o diol preferido é 1,3-propanodiol.

25 Polióis de poliéter apropriados são obtidos de uma forma conhecida por meio da reação de compostos de partida que contêm átomos de hidrogênio reativos com óxidos de alquilenos tais como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetra-hidrofuran, óxido de estireno, epicloridrina

ou suas misturas. Compostos de partida apropriados que contêm átomos de hidrogênio reativos incluem os álcoois póli-hídricos descritos acima e, além disso, água, metanol, etanol, 1,2-6-hexano triol, 1,2,4-butano triol, trimetilol etano, pentaeritritol, manitol, sorbitol, metil glicosida, sacarose, fenol, isononil fenol, resorcinol, hidroquinona, 1,1,1 e 1,1,2-tris(hidroxilfenil)-etano, ácido dimetilolpropiônico ou ácido dimetilolbutanoico.

Poliéteres que foram obtidos por meio da reação de compostos de partida que contêm compostos de amina podem também ser utilizados. Exemplos desses poliéteres, bem como póli-hidróxi poliacetais apropriados, póli-hidróxi poliacrilatos, póli-hidróxi poliéster amidas, póli-hidróxi poliamidas e póli-hidróxi politioéteres, são descritos em US 4.701.480.

Dióis de poliéter preferidos para mistura com PO3G são polietileno glicol, póli(1,2-propileno glicol), politetrametileno glicol, copoliéteres tais como copolímeros de tetra-hidrofuran/óxido de etileno e tetra-hidrofuran/óxido de propileno e suas misturas.

Policarbonatos que contêm grupos hidroxila incluem os intrinsecamente conhecidos, tais como os produtos obtidos por meio da reação de dióis tais como propanodiol (1,3), butanodiol (1,4) e/ou hexanodiol (1,6), dietileno glicol, trietileno glicol ou tetraetileno glicol, poliéter dióis superiores com fosgênio, diarilcarbonatos tais como difenilcarbonato, dialquilcarbonatos tais como dietilcarbonato ou com carbonatos cíclicos, tais como carbonato de propileno ou etileno. Também são apropriados carbonatos de poliéster obtidos a partir dos poliésteres mencionados acima ou polilactonas com fosgênio, carbonatos de diarila, carbonatos de dialquila ou carbonatos cíclicos.

Policarbonato dióis para mistura são selecionados preferencialmente a partir do grupo que consiste de diol de carbonato de polietileno, diol de carbonato de politrimetileno, diol de carbonato de polibutileno e diol de carbonato de póli-hexileno.

Póli(meta)acrilatos que contêm grupos hidroxila incluem os comuns na técnica de polimerização de adição tal como polimerização catiônica, aniônica e de radicais e similares. Exemplos são alfa-ômega dióis. Um exemplo deste tipo de dióis são aqueles que são preparados por meio de processos de polimerização de transferência de cadeias “vivos” ou “controle” que permitem a colocação de um grupo hidroxila nos terminais do polímero ou perto deles. US 6.248.839 e US 5.990.245 possuem exemplos de protocolo de fabricação de dióis terminais. Outros polímeros de póli(meta)acrilato terminais reativos di-NCO podem ser utilizados. Um exemplo seriam grupos terminais diferentes de hidroxila tais como amino ou tiol e podem também incluir grupos terminais misturados com hidroxila.

Dióis de poliolefina são disponíveis por meio da Shell como KRATON LIQUID L e Mitsubishi Chemical como POLYTAIL H.

Silicone glicóis são bem conhecidos e exemplos representativos são descritos em US 4.647.643.

Em alguns casos, óleos vegetais podem ser o componente de mistura preferido devido à sua origem biológica e biodegradabilidade. Exemplos de óleos vegetais incluem, mas sem limitar-se a óleo de girassol, óleo de canola, óleo de colza, óleo de milho, óleo de oliva, óleo de soja, óleo de mamona e suas misturas. Estes óleos são parcial ou completamente hidrogenados. Exemplos comercialmente disponíveis desses óleos vegetais incluem Soyol R2-052-G (Urethane Soy Systems) e Pripol 2033 (Uniqema).

Outros compostos opcionais para preparação do pré-polímero NCO funcional incluem peso molecular mais baixo, em que os compostos NCO reativos pelo menos difuncionais possuem um peso molecular médio de até cerca de 400. Exemplos incluem os álcoois funcionais di-hídricos e superiores, que foram descritos anteriormente para a preparação dos polióis de poliéster e polióis de poliéter.

Além dos componentes mencionados acima, que são preferencialmente difuncionais na reação de poliadição de isocianato, partes monofuncionais e até pequenas de componentes trifuncionais e funcionais superiores geralmente conhecidos na química de poliuretano, tais como trimetilolpropano ou di-isocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno, podem ser utilizados em casos em que se deseja a ramificação do pré-polímero de NCO ou poliuretano.

Prefere-se, entretanto, que os pré-polímeros NCO funcionais deverão ser substancialmente lineares e isso pode ser atingido por meio de manutenção da funcionalidade média dos componentes de partida de pré-polímero em 2:1 ou abaixo.

Materiais NCO reativos similares podem ser utilizados conforme descrito para polímeros e compostos que contêm hidróxi, mas que contêm outros grupos NCO reativos. Exemplos seriam ditióis, diaminas, tioaminas e até hidoxitióis e hidroxilaminas. Estes podem ser compostos ou polímeros com os pesos moleculares ou pesos moleculares numéricos médios conforme descrito para os polióis.

Outros compostos opcionais incluem compostos reativos a isocianato que contêm porções autocondensantes. O teor desses compostos depende do nível desejado de autocondensação necessário para fornecer as propriedades de resina desejáveis. 3-Amino-1-trietoxissililpropano é um exemplo de um composto que reagirá com isocianatos por meio do grupo amino e ainda autocondensar-se por meio do grupo silila quando invertido em água.

Outros compostos opcionais incluem compostos reativos com isocianato que contêm silanos não condensáveis e/ou fluorocarbonos com grupos reativos com isocianato, que podem ser utilizados no lugar dos compostos reativos com isocianato ou em conjunto com eles. US 5.760.123 e US 6.046.295 relacionam exemplos de métodos de uso desses compostos que



contêm fluoro/silano opcionais.

#### **COMPONENTE DE PÓLI-ISOCIANATO**

Os póli-isocianatos apropriados são aqueles que contêm grupos aromáticos, cicloalifáticos e/ou alifáticos unidos aos grupos isocianato. Podem  
5 também ser utilizadas misturas desses compostos. São preferidos compostos com isocianatos unidos a porções alifáticas ou cicloalifáticas. Caso sejam utilizados isocianatos aromáticos, também estão preferencialmente presentes isocianatos alifáticos ou cicloalifáticos.

São preferidos di-isocianatos e qualquer di-isocianato útil na  
10 preparação de poliuretanos e/ou poliuretano uréias de glicóis de poliéter, dióis e/ou aminas pode ser utilizado na presente invenção.

Exemplos de di-isocianatos apropriados incluem, mas sem limitar-se a di-isocianato de 2,4-tolueno (TDI); di-isocianato de 2,6-tolueno; di-isocianato de trimetil hexametileno (TMdi); di-isocianato de 4,4'-difenilmetano  
15 (MDI); di-isocianato de 4,4'-dicro-hexilmetano ( $H_{12}$ MDI); di-isocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenila (TMXDI); di-isocianato de 1,4-benzeno; 1,4-di-isocianato de transciclohexano; di-isocianato de 1,5-naftaleno (NDI); di-isocianato de 1,6-hexametileno (HDI); di-isocianato de 4,6-xilileno; di-isocianato de isoforona (IPDI); e suas combinações. IPDI e TMXDI são preferidos.

Pequenas quantidades, preferencialmente com menos de cerca  
20 de 10% em peso com base no peso do di-isocianato, de monoisocianatos ou póli-isocianatos podem ser utilizadas em mistura com o di-isocianato. Exemplos de monoisocianatos úteis incluem isocianatos de alquila, tais como isocianato de octadecila e isocianatos de arila, tais como isocianato de fenila. Um exemplo  
25 de póli-isocianato é trímero de HDI tri-isocianatotolueno (Desmodur 3300) e MDI polimérico (Mondur MR e MRS).

#### **REAGENTES IÔNICOS**

O reagente hidrofílico contém grupos iônicos e/ou ionizáveis

(grupos potencialmente iônicos). Preferencialmente, estes reagentes conterão um ou dois, de maior preferência dois grupos reativos isocianato, bem como pelo menos um grupo iônico ou ionizável.

Exemplos de grupos dispersantes iônicos incluem grupos  
5 carboxilato ( $-\text{COOM}$ ), grupos fosfato ( $-\text{OPO}_3 \text{ M}_2$ ), grupos fosfonato ( $-\text{PO}_3 \text{ M}_2$ ),  
grupos sulfonato ( $-\text{SO}_3 \text{ M}$ ), grupos amônio quaternário ( $-\text{NR}_3 \text{ Y}$ , em que Y é um  
ânion monovalente tal como cloro e hidroxila) ou qualquer outro grupo iônico  
efetivo. M é um cátion tal como um íon metálico monovalente (por exemplo,  
 $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  etc.),  $\text{H}^+$ ,  $\text{NR}_4^+$  e cada R pode ser independentemente um alquila,  
10 aralquila, arila ou hidrogênio. Estes grupos dispersantes iônicos são  
tipicamente localizados pendentos da cadeia principal de poliuretano.

Os grupos ionizáveis geralmente correspondem aos grupos  
iônicos, exceto pelo fato de que se encontram na forma ácida (tal como  
carboxila  $-\text{COOH}$ ) ou básica (tal como amina primária, secundária ou terciária  
15  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NRH}$  ou  $-\text{NR}_2$ ). Os grupos ionizáveis são tais que podem ser  
facilmente convertidos na sua forma iônica durante o processo de preparação  
de polímeros e dispersão conforme discutido abaixo.

Os grupos iônicos ou potencialmente iônicos são quimicamente  
incorporados ao poliuretano em uma quantidade para fornecer um teor de  
20 grupo iônico (com neutralização, conforme o necessário) suficiente para tornar  
o poliuretano dispersível no meio aquoso da dispersão. O teor de grupo iônico  
típico variará tipicamente de cerca de 5 a cerca de 210 miliequivalentes (meq),  
preferencialmente cerca de 10 a cerca de 140 meq, de maior preferência cerca  
de 20 a cerca de 120 meq e, de preferência ainda maior, cerca de 30 a cerca  
25 de 90 meq, por 100 g de poliuretano.

Compostos apropriados para incorporação desses grupos incluem  
(1) monoisocianatos ou di-isocianatos que contêm grupos iônicos e/ou  
ionizáveis; e (2) compostos que contêm grupos reativos isocianato e grupos

iônicos e/ou ionizáveis. No contexto do presente relatório descritivo, a expressão “grupos reativos de isocianato” é considerada como incluindo grupos bem conhecidos dos técnicos comuns no assunto relevante para reação com isocianatos e, preferencialmente, grupos hidroxila, amino primário e amino secundário.

Exemplos de isocianatos que contêm grupos iônicos ou potencialmente iônicos são di-isocianato de tolueno sulfonatado e di-isocianato de difenilmetano sulfonatado.

Com relação a compostos que contêm grupos reativos isocianato e grupos iônicos ou potencialmente iônicos, os grupos reativos isocianato são tipicamente grupos amino e hidroxila. Os grupos potencialmente iônicos ou seus grupos iônicos correspondentes podem ser catiônicos ou aniônicos, embora os grupos aniônicos sejam preferidos. Exemplos preferidos de grupos aniônicos incluem grupos carboxilato e sulfonato. Exemplos preferidos de grupos catiônicos incluem grupos amônio quaternário e grupos sulfônio.

Os agentes neutralizantes para conversão dos grupos ionizáveis em grupos iônicos são descritos nas publicações incorporadas acima e também são discutidos a seguir. Dentro do contexto da presente invenção, a expressão “agentes neutralizantes” destina-se a englobar todos os tipos de agentes que são úteis para a conversão de grupos ionizáveis nos grupos (de sais) iônicos mais hidrofílicos.

Compostos apropriados para incorporação dos grupos carboxilato, sulfonato e nitrogênio quaternário discutidos anteriormente são descritos em US 3.479.310, US 4.303.774, US 4.108.814 e US 4.408.008.

Compostos apropriados para incorporação de grupos sulfônio terciário são descritos em US 3.419.533.

Grupos sulfonato para incorporação nos poliuretanos são preferencialmente os diol sulfonatos conforme descrito em US 4.108.814

incorporada anteriormente. Compostos de diol sulfonato apropriados também incluem copoliéteres terminados em hidroxila que compreendem unidades de repetição derivadas de um diol e um ácido dicarboxílico sulfonatado e preparadas conforme descrito em US 6.316.586 incorporada anteriormente. O

5 ácido dicarboxílico sulfonatado preferido é ácido 5-sulfoisoftálico e o diol preferido é 1,3-propanodiol. Sulfonatos apropriados também incluem  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_r-\text{SO}_3\text{Na}$ , em que  $r = 2$  ou  $3$ ; e  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{SO}_3\text{Na})-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

Exemplos de compostos que contêm grupos carboxílicos são os ácidos hidroxicarboxílicos correspondentes à fórmula  $(\text{HO})_x\text{Q}(\text{COOH})_y$  em que

10 Q representa um radical hidrocarboneto linear ou ramificado que contém de um a doze átomos de carbono,  $x$  é 1 ou 2 (preferencialmente 2) e  $y$  é 1 a 3 (preferencialmente 1 ou 2).

Exemplos desses ácidos hidroxicarboxílicos incluem ácido cítrico, ácido tartárico e ácido hidroxipiválico.

15 Os ácidos preferidos são os da fórmula mencionada acima em que  $x = 2$  e  $y = 1$ . Esses ácidos di-hidroxialcanoicos são descritos em US 3.412.054. O grupo preferido de ácidos di-hidroxialcanoicos são os ácidos  $\alpha,\alpha$ -dimetilalcanoicos representados pela fórmula estrutural  $\text{R}^2-\text{C}-(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{COOH}$ , em que  $\text{R}^2$  é hidrogênio ou um grupo alquila que contém de um a oito átomos

20 de carbono. Exemplos desses dióis ionizáveis incluem, mas sem limitar-se a ácido dimetilolacético, ácido 2,2'-dimetilolbutanoico, ácido 2,2'-dimetilolpropionico e ácido 2,2'-dimetilolbutírico. O ácido di-hidroxialcanoico de maior preferência é ácido 2,2'-dimetilolpropionico ("DMPA").

Quando os grupos estabilizantes iônicos forem ácidos, os grupos

25 ácidos são incorporados em uma quantidade suficiente para fornecer um teor de grupos ácidos, conhecido pelos técnicos no assunto como número ácido (mg de KOH por grama de polímero sólido) de pelo menos cerca de 5, preferencialmente pelo menos cerca de 10 miligramas de KOH por 1,0 grama

de poliuretano. O limite superior para o número ácido é de cerca de 90, preferencialmente cerca de 60.

Carboxilatos apropriados também incluem  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-\text{NH}_2$  e  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{Na}$ .

- 5            Além do acima, centros catiônicos tais como aminas terciárias com um grupo alquila e dois grupos alquilol podem também ser utilizados como o grupo iônico ou ionizável.

#### **POLIURETANO E PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO**

- 10            O processo de preparação das dispersões utilizadas na presente invenção inicia-se com a preparação do poliuretano, que pode ser preparado por meio de mistura ou métodos em etapas.

- 15            No processo de mistura, um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato é preparado por meio de mistura do componente de polioli, reagentes iônicos e solvente e adição em seguida de componente póli-isocianato à mistura. Esta reação é conduzida a cerca de 40 °C a cerca de 100 °C, de maior preferência a cerca de 50 °C a cerca de 90 °C. A razão preferida entre isocianato e grupos reativos de isocianato é de cerca de 1,3:1 a cerca de 1,05:1 e, de maior preferência, cerca de 1,25:1 a cerca de 1,1:1. Ao atingir-se o percentual alvo de isocianato (tipicamente um teor de isocianato de cerca de 1  
20            a cerca de 20%, preferencialmente cerca de 1 a cerca de 10% em peso, com base no peso de sólidos de pré-polímero), o terminal de cadeia opcional pode ser adicionado, bem como uma base ou ácido para neutralizar grupos ionizáveis incorporados a partir do reagente iônico.

- 25            Em alguns casos, a adição de agente de neutralização, preferencialmente aminas terciárias, pode ser benéfica durante as etapas iniciais da síntese de poliuretano. Alternativamente, pode-se atingir vantagens por meio da adição do agente de neutralização, preferencialmente base álcali, simultaneamente com a água de inversão em alto corte.

No método em etapas, é preparado um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato por meio da dissolução do reagente iônico em solvente e adição em seguida do componente de póli-isocianato à mistura. Ao atingir-se o percentual inicial alvo de isocianato, adiciona-se o componente poliol. Esta reação é conduzida em cerca de 40 °C a cerca de 100 °C, de maior preferência cerca de 50 °C a cerca de 90 °C. A razão preferida entre isocianato e grupos reativos de isocianato é de cerca de 1,3:1 a cerca de 1,05:1 e, de maior preferência, cerca de 1,25:1 a cerca de 1,1:1. Alternativamente, o componente de poliol pode reagir na primeira etapa e o reagente iônico pode ser adicionado após atingir-se o percentual inicial alvo de isocianato. Ao atingir-se o percentual final alvo de isocianato (tipicamente um teor de isocianato de cerca de 1 a cerca de 20%, preferencialmente cerca de 1 a cerca de 10% em peso, com base no peso de sólidos de pré-polímero), o terminal de cadeia opcional pode ser adicionado, bem como uma base ou ácido para neutralizar grupos ionizáveis incorporados do reagente iônico.

A solução de poliuretano resultante é convertida em seguida em uma dispersão de poliuretano aquosa por meio da adição de água sob corte, conforme discutido com mais detalhes abaixo. O extensor de cadeia opcional é adicionado neste ponto, caso o terminal de cadeia seja omitido ou reduzido para deixar funcionalidade isocianato suficiente. A extensão de cadeias é tipicamente realizada a 30 °C até 60 °C sob condições aquosas. Quando presente, o solvente volátil é destilado sob pressão reduzida.

Catalisadores são frequentemente necessários para preparar os poliuretanos e podem fornecer vantagens na sua fabricação. Os catalisadores mais amplamente utilizados são aminas terciárias tais como etilamina terciária, compostos de organoestanho tais como octoato de estanho, dioctoato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, organotitanatos tais como TYZOR® TPT ou TYZOR® TBT (E. I. Du Pont de Nemours and Company),

organozirconatos e suas misturas.

A preparação do poliuretano para conversão subsequente em uma dispersão é facilitada pelo uso de solvente. Solventes apropriados são aqueles que são miscíveis com água e inertes para isocianatos e outros reagentes utilizados na formação dos poliuretanos. Caso se deseje preparar uma dispersão livre de solventes, é preferível utilizar um solvente com uma alta volatilidade suficiente para permitir a remoção por meio de destilação. Os solventes típicos úteis na prática da presente invenção são acetona, metil etil cetona, tolueno e N-metil pirrolidona. Preferencialmente, a quantidade de solvente utilizada na reação será de cerca de 10% a cerca de 50%, de maior preferência cerca de 20% a cerca de 40% do peso.

Compostos de vinila polimerizáveis podem também ser utilizados como solventes, seguidos por polimerização de radicais livres após a inversão, de maneira a formar uma dispersão híbrida de acrílico e poliuretano, conforme descrito em US 5.173.526, US 4.644.030, US 5.488.383 e US 5.569.705 incorporadas anteriormente.

#### **EXTENSORES/TERMINAIS DE CADEIAS OPCIONAIS**

Os poliuretanos são tipicamente preparados por meio de extensão de cadeias dos pré-polímeros que contêm NCO. A função de um extensor de cadeias é aumentar o peso molecular dos poliuretanos. A extensão de cadeias pode ter lugar antes da adição de água no processo, mas tem lugar tipicamente por meio da combinação do pré-polímero que contém NCO, extensor de cadeias, água e outros componentes opcionais sob agitação.

Os reagentes utilizados para preparar os poliuretanos podem conter um extensor de cadeias, que é tipicamente um poliol, poliamina ou aminoálcool. Ao utilizar-se extensores de cadeias de poliol, são formadas ligações de uretano à medida que os grupos hidroxila do poliol reagem com isocianatos. Ao utilizar-se extensores de cadeias de poliamina, são formadas

ligações de uréia à medida que os grupos amina reagem com os isocianatos. Os dois tipos estruturais são incluídos no significado de "poliuretanos".

Preferencialmente, o extensor de cadeias opcional será poliamina. Poliaminas apropriadas para a preparação das poliaminas bloqueadas ao menos parcialmente possuem uma funcionalidade média, ou seja, o número de nitrogênios amina por molécula, de 2 a 6, preferencialmente 2 a 4 e, de maior preferência, 2 a 3. As funcionalidades desejadas podem ser obtidas utilizando misturas de poliaminas que contêm grupos amino primários ou secundários. As poliaminas são geralmente aminas aromáticas, alifáticas ou alicíclicas e contêm de 1 a 30, preferencialmente 2 a 15 e, de maior preferência, 2 a 10 átomos de carbono. Estas poliaminas podem conter substituintes adicionais, desde que não sejam tão reativos com grupos isocianato quanto as aminas primárias ou secundárias. As mesmas poliaminas podem ser poliaminas parcial ou totalmente bloqueadas.

Extensores de cadeias de diamina úteis na fabricação dos poliuretanos utilizados na presente invenção incluem 1,2-etilenodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-propanodiamina, 4,4'-metilenobis(3-cloroanilina) (também conhecida como 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano) (MOCA ou Mboca), isoforona diamina, dimetiltoluenodiamina (DMTDA), 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM), 1,3-diaminobenzeno, 1,4-diaminobenzeno, 3,3'-dimetóxi-4,4'-diaminobifenila, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminobifenila, 4,4'-diaminobifenila, 3,3'-dicloro-4,4'-diaminobifenila, hidrazina e suas combinações. Poliaminas, tais como dietileno triamina (DETA), trietilen tetraamina (TETA), tetraetilen pentamina e pentaetilen hexamina, também são úteis.

Opcionalmente, extensores de cadeias de poliamina apropriados podem ser total ou parcialmente bloqueados, conforme descrito em US 4.269.748 e US 4.829.122. Estas publicações descrevem a preparação de dispersões de poliuretano aquosas por meio da mistura de pré-polímeros que



contêm NCO com extensores de cadeia de hidrazina ou diamina ao menos parcialmente bloqueados na ausência de água e, em seguida, adição da mistura a água. Mediante contato com água, o agente bloqueador é liberado e a poliamina desbloqueada resultante reage com o pré-polímero que contém

5 NCO para formar o poliuretano.

Hidrazinas e aminas bloqueadas apropriadas incluem os produtos de reação de poliaminas com cetonas e aldeídos para formar cetiminas e aldiminas e a reação de hidrazina com cetonas e aldeídos para formar cetazinas, aldazinas, cetona hidrazonas e aldeído hidrazonas. As poliaminas ao menos parcialmente

10 bloqueadas contêm no máximo um grupo amino primário ou secundário e pelo menos um grupo amino primário ou secundário bloqueado que libera um grupo amino primário ou secundário livre na presença de água.

Pode-se também empregar água como extensor de cadeias. Neste caso, a água estará presente em amplo excesso com relação aos grupos

15 isocianato livres e essas razões não são aplicáveis pois a água funciona como meio de dispersão e extensor de cadeias.

Os reagentes utilizados para preparar os poliuretanos das dispersões aquosas de acordo com a presente invenção podem também conter um término de cadeia. Os termos de cadeia opcionais controlam o peso

20 molecular dos poliuretanos e podem ser adicionados antes, durante ou depois da inversão do pré-polímero.

Términos de cadeia apropriados incluem aminas ou álcoois que possuem uma funcionalidade média por molécula de 1, ou seja, a quantidade de nitrogênios amina ou oxigênios álcool primários ou secundários seria, em

25 média, de um por molécula. As funcionalidades desejadas podem ser obtidas utilizando grupos amino primários ou secundários. As aminas ou álcoois são geralmente aromáticos, alifáticos ou alicíclicos e contêm de 1 a 30, preferencialmente 2 a 15 e, de maior preferência, 2 a 10 átomos de carbono.

Monoálcoois preferidos para uso como terminais de cadeia incluem álcoois alquila  $C_1$ - $C_{18}$  tais como n-butanol, n-octanol e n-decanol, n-dodecanol, álcool estearílico e álcoois fluoretados  $C_2$ - $C_{12}$  e, de maior preferência, álcoois alquila  $C_1$ - $C_6$  tais como n-propanol, etanol e metanol.

5           Quaisquer monoaminas primárias ou secundárias reativas com isocianatos podem ser utilizadas como terminais de cadeias. Monoaminas primárias ou secundárias alifáticas são preferidas. Exemplos de monoaminas úteis como terminais de cadeias incluem, mas sem restringir-se a butilamina, hexilamina, 2-etil-hexil amina, dodecil amina, diisopropanol amina, estearil  
10 amina, dibutil amina, dinonil amina, bis(2-etil-hexil) amina, dietilamina, bis(metoxietil)amina, N-metilestearil amina e N-metil anilina. Um terminal de cadeia reativo de isocianato de maior preferência é bis(metoxietil)amina.

          Grupos terminais de uretano são formados ao utilizar-se terminais de cadeia de álcool; grupos terminais de uréia são formados ao utilizar-se  
15 terminais de cadeia amina. Os dois tipos estruturais são denominados no presente “poliuretanos”.

          Terminais de cadeia e extensores de cadeia podem ser utilizados juntos, seja na forma de misturas ou como adições sequenciais ao pré-polímero de NCO.

20           A quantidade de término/extensor de cadeias empregada deverá ser aproximadamente equivalente aos grupos isocianato livres no pré-polímero, a razão entre hidrogênios ativos no extensor de cadeias e grupos isocianato no pré-polímero encontra-se preferencialmente na faixa de cerca de 0,6:1 a cerca de 1,3:1, de maior preferência cerca de 0,6:1 a cerca de  
25 1,1:1 e, de preferência ainda maior, cerca de 0,7:1 a cerca de 1,1:1 e, de preferência superior, cerca de 0,9:1 a cerca de 1,1:1, em base equivalente. Quaisquer grupos isocianato que não tenham cadeia estendida/terminada com uma amina ou álcool reagirão com água que, conforme indicado

acima, funciona como um extensor de cadeias.

### NEUTRALIZAÇÃO

Ao neutralizar-se os grupos aniônicos ou catiônicos potenciais do poliuretano, eles fornecem hidrofilicidade ao polímero e permitem que ele seja  
5 melhor disperso de forma estável em água. As etapas de neutralização podem ser conduzidas (1) antes da formação de poliuretano por meio de tratamento do componente que contém o(s) grupo(s) potencialmente iônico(s); ou (2) após a formação de poliuretano, mas antes da dispersão do poliuretano; ou (3) simultaneamente com a preparação de dispersão. A reação entre o agente  
10 neutralizante e os grupos potencialmente iônicos pode ser conduzida entre cerca de 20 °C e cerca de 150 °C, mas é normalmente conduzida sob temperaturas abaixo de cerca de 100 °C, preferencialmente de cerca de 30 °C a cerca de 80 °C e, de maior preferência, de cerca de 50 °C a cerca de 70 °C, com agitação da mistura de reação.

15 A fim de ter uma dispersão estável, deve estar presente uma quantidade suficiente dos grupos iônicos (tais como grupos ionizáveis neutralizados), para que o poliuretano resultante permaneça disperso de forma estável no meio aquoso. Geralmente, pelo menos cerca de 70%, preferencialmente pelo menos cerca de 80% dos grupos ácidos são neutralizados nos grupos de sal  
20 de carboxilato correspondentes. Alternativamente, grupos catiônicos no poliuretano podem ser grupos amônio quaternário ( $-NR_3Y$ , em que Y é um ânion monovalente tal como cloro ou hidroxila).

Agentes neutralizantes apropriados para conversão dos grupos ácidos em grupos de sal incluem aminas terciárias, cátions de metais alcali e  
25 amônia. Exemplos desses agentes neutralizantes são descritos em US 4.701.480 incorporada anteriormente, bem como em US 4.501.852. Os agentes neutralizantes preferidos são as aminas terciárias trialkylsubstituídas, tais como trietil amina, tripropil amina, dimetilciclo-hexil amina e dimetiletil amina,

bem como cátions de metais alcali tais como sódio ou potássio. Aminas substituídas também são grupos neutralizantes úteis tais como dietil etanol amina ou dietanol metil amina.

A neutralização pode ter lugar em qualquer ponto do processo.

- 5 Procedimentos típicos incluem pelo menos alguma neutralização do pré-polímero, que possui cadeias estendidas/encerradas em água em seguida, na presença de agente neutralizante adicional.

O produto final é uma dispersão aquosa estável de partículas de poliuretano que possui um teor de sólidos de até cerca de 60% em peso, preferencialmente cerca de 15 a cerca de 60% em peso e, de maior preferência, cerca de 30 a cerca de 40% em peso. Sempre é possível, entretanto, diluir as dispersões até qualquer teor mínimo de sólidos desejado.

#### PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO

Segundo a presente invenção, a expressão “dispersão de poliuretano aquoso” designa dispersões aquosas de polímeros que contêm grupos uretano, conforme compreendido pelos técnicos comuns no assunto. Esses polímeros também incorporam preferencialmente funcionalidade hidrofílica até o ponto necessário para manter uma dispersão estável do polímero em água (o veículo aquoso). As composições de acordo com a presente invenção que são baseadas em dispersões aquosas compreendem uma fase contínua que compreende água e uma fase dispersa que compreende poliuretano.

Após a formação do poliuretano desejado, preferencialmente na presença de solvente conforme discutido acima, o pH pode ser ajustado, se necessário, para garantir a conversão de grupos ionizáveis em grupos iônicos (neutralização). Caso o ácido dimetilolpropiónico preferido seja o ingrediente iônico ou ionizável utilizado na fabricação do poliuretano, por exemplo, adiciona-se base aquosa suficiente para converter os grupos carboxila em

ânions de carboxilato.

A conversão na dispersão aquosa é completada por meio da adição de água. Se desejado, solvente pode ser removido em seguida de forma parcial ou substancialmente completa por meio de destilação sob  
5 pressão reduzida. O nível total de sólidos das dispersões aquosas encontra-se preferencialmente na faixa de cerca de 5% em peso a cerca de 70% em peso e, de maior preferência, cerca de 20% em peso a cerca de 40% em peso, com base no peso total da dispersão.

Se desejado, pode-se adicionar tensoativo à dispersão para  
10 aumentar a estabilidade. O tensoativo pode ser aniônico, catiônico ou não iônico. Se utilizado, a quantidade preferida de tensoativo é de cerca de 0,1% em peso a cerca de 2% em peso. Exemplos de tensoativos preferidos são dodecilbenzenossulfonato ou TRITON X (Dow Chemical Co., Midland MI).

O produto final é uma dispersão aquosa estável de poliuretano  
15 que contém um teor de sólidos de até cerca de 70% em peso, preferencialmente cerca de 10% a cerca de 60% em peso e, de maior preferência, cerca de 20% a cerca de 45% em peso. Sempre é possível, entretanto, diluir as dispersões até qualquer teor mínimo de sólidos desejado. O teor de sólidos da dispersão resultante pode ser determinado por meio de  
20 secagem da amostra em um forno a 150 °C por duas horas e comparação dos pesos antes e depois da secagem. O tamanho de partícula encontra-se geralmente abaixo de cerca de 1,0 micron e, preferencialmente, em cerca de 0,01 a cerca de 0,5 micron. O tamanho médio de partícula deverá ser de menos de cerca de 0,5 micron e, preferencialmente, de cerca de 0,01 a cerca  
25 de 0,3 micron. O pequeno tamanho de partícula aumenta a estabilidade das partículas dispersas.

#### RETÍCULA

Encontra-se dentro do escopo da presente invenção ter alguma

retícula no poliuretano.

O meio de atingir a retícula do poliuretano geralmente depende de pelo menos um componente do poliuretano (material de partida e/ou intermediário) que contém três ou mais locais de reação funcionais. A reação de cada um dos três (ou mais) locais de reação produzirá um poliuretano reticulado (matriz tridimensional). Quando apenas dois locais reativos forem disponíveis em cada componente reativo, somente podem ser produzidos poliuretanos lineares (embora possivelmente com alto peso molecular). Exemplos de métodos de retícula incluem, mas sem limitações, os seguintes:

- a porção reativa de isocianato contém pelo menos três grupos reativos, tais como aminas polifuncionais ou poliol;
- o isocianato contém pelo menos três grupos isocianato;
- a cadeia de pré-polímero contém pelo menos três locais reativos que podem reagir por meio de reações diferentes da reação de isocianato, tal como com amino trialcoxissilanos;
- adição de um componente reativo com pelo menos três locais reativos ao poliuretano antes da sua utilização, tais como reticulantes epóxi trifuncionais;
- adição de um reticulante dispersível em água com funcionalidade oxazolina;
- síntese de um poliuretano com funcionalidade carbonila, seguida pela adição de um composto di-hidrazida; e
- qualquer combinação desses métodos de retícula e outros meios de retícula conhecidos dos técnicos comuns no assunto relevante.

Também se compreende que esses componentes reticulantes podem ser apenas uma (pequena) fração da funcionalidade reativa total adicionada ao poliuretano. Ao adicionar-se aminas polifuncionais, por exemplo, aminas mono e difuncionais podem também estar presentes para reação com

os isocianatos. A amina polifuncional pode ser uma parte menor das aminas.

A estabilidade de emulsão e dispersão do poliuretano reticulado pode, se necessário, ser aprimorada por meio da adição de dispersantes ou emulsificantes.

5 Quando se desejar retícula, o limite inferior de retícula no poliuretano é de cerca de 1% ou mais, preferencialmente cerca de 4% ou mais e, de maior preferência, cerca de 10% ou mais, conforme medido pelo teste de insolúveis em THF.

10 A quantidade de retícula pode ser determinada por meio de um teste de insolúveis em tetra-hidrofuran padrão. Para fins de definição no presente, os insolúveis em tetra-hidrofuran (THF) da dispersão de poliuretano são medidos por meio da mistura de um grama da dispersão de poliuretano com trinta gramas de THF em um tubo de centrifugação previamente pesado. Após a centrifugação da solução por duas horas a 17000 rpm, a camada  
15 líquida superior é despejada e o gel não dissolvido no fundo é mantido. O tubo de centrifugação com o gel não dissolvido é novamente pesado após a colocação do tubo no forno e secagem por duas horas a 110 °C.

$$\% \text{ insolúveis em THF de poliuretano} = (\text{peso do tubo e gel não dissolvido} - \text{peso do tubo}) / (\text{peso da amostra} * \% \text{ de sólidos de poliuretano})$$

20 Uma forma alternativa de atingir uma quantidade efetiva de retícula no poliuretano é a seleção de um poliuretano que contenha locais reticuláveis e, em seguida, retícula desses locais por meio de autorretícula e/ou adição de agentes reticulantes. Exemplos de funcionalidade autorreticulante incluem, por exemplo, funcionalidade silila (autocondensante) disponível a  
25 partir de certos materiais de partida conforme indicado acima, bem como combinações de funcionalidades reativas incorporadas aos poliuretanos, tais como epóxi/hidroxila, epóxi/ácido e isocianato/hidroxila. Exemplos de poliuretanos e agentes reticulantes complementares incluem: (1) um

poliuretano com locais reativos de isocianato (tais como grupos hidroxila e/ou amina) e um reagente reticulante de isocianato; e 2) um poliuretano com grupos isocianato não reagidos e um reagente reticulante reativo de isocianato (que contém, por exemplo, grupos hidroxila e/ou amina). O reagente  
5 complementar pode ser adicionado ao poliuretano, de tal forma que a retícula possa ser realizada antes da sua incorporação em uma formulação.

Detalhes adicionais sobre poliuretanos reticulados podem ser encontrados, por exemplo, em US 20050215663A1.

#### **POLIURETANOS FORMADORES DE FILME**

10 Para algumas aplicações de acordo com a presente invenção, tais como batons e brilhos labiais, esmaltes de unha e composições modeladoras dos cabelos, prefere-se que o poliuretano seja formador de filme. Por “formador de filme”, indica-se que o poliuretano, após aplicação a uma superfície, forma um filme coerente (fase contínua) que contém o ingrediente cosmético ativo  
15 (fase descontínua) sob condições de aplicação.

As capacidades de formação de filme de um poliuretano específico sob condições de aplicação especificadas podem ser facilmente determinadas por um técnico comum no assunto sem experimentação indevida.

#### **INGREDIENTES COSMÉTICOS ATIVOS**

20 As composições cosméticas de acordo com a presente invenção compreendem, além do veículo aquoso e ionômero de poliuretano, um ou mais ingredientes cosméticos ativos que forneçam algum benefício cosmético ao corpo do usuário, tal como ao cabelo, unhas e/ou pele. Esses materiais são geralmente bem conhecidos dos técnicos comuns no assunto cosmético  
25 relevante e podem incluir, por exemplo, agentes umectantes, antitranspirantes, antibacterianos, agentes filtros solares, repelentes de insetos, agentes de limpeza, agentes condicionadores dos cabelos, agentes modeladores dos cabelos, agentes anticaspa, promotores do crescimento capilar, tinturas e



pigmentos, anestésicos, lubrificantes, sabões e perfumes. As composições cosméticas de acordo com a presente invenção destinam-se a aplicação na superfície (externa).

Uma ampla variedade de agentes cosméticos é útil nas composições cosméticas de acordo com a presente invenção até o ponto em que esses agentes não interfiram com a capacidade de dispersão do poliuretano na fase contínua aquosa.

Os ingredientes cosméticos ativos (e outros ingredientes das composições de cuidados pessoais conforme descrito abaixo) podem ser classificados (incluindo em diversas categorias) pelo benefício que fornecem ou pelo seu modo de ação postulado. Deve-se compreender, entretanto, que os ingredientes cosméticos ativos (e outros ingredientes) úteis no presente podem, em alguns casos, fornecer mais de um benefício ou operar por meio de mais de um modo de ação. As classificações do presente são realizadas, portanto, para fins de conveniência e não se destinam a limitar o ativo àquela(s) aplicação(ões) específica(s) relacionada(s).

Exemplos de substâncias que podem ser adequadamente incluídas nas composições cosméticas de acordo com a presente invenção como ingredientes cosméticos ativos incluem os seguintes:

(1) perfumes e fragrâncias, que geram reação olfativa na forma de uma fragrância, e perfumes desodorantes que, além de fornecerem uma reação de fragrância, podem também reduzir o mau odor do corpo;

(2) refrigerantes da pele, tais como mentol, acetato de mentila, carboxilato de mentil pirrolidona, N-etil-p-menano-3-carboxamida e outros derivados de mentol, que geram uma reação tátil na forma de uma sensação de resfriamento sobre a pele;

(3) emolientes, tais como miristato de isopropila, óleos de silicone, óleos minerais e óleos vegetais, que geram uma reação tátil na forma

de um aumento da lubricidade da pele;

(4) desodorantes diferentes de perfumes, cuja função é a de reduzir o nível da microflora ou eliminá-la da superfície da pele, especialmente, os responsáveis pelo desenvolvimento de mau odor do corpo, incluindo os

5 precursores de desodorantes;

(5) ativos antitranspirantes, cuja função é a de reduzir ou eliminar o surgimento de transpiração na superfície da pele;

(6) agentes umectantes, que mantêm a umidade da pele por meio da adição de umidade ou prevenção da evaporação da pele;

10 (7) ingredientes ativos filtros solares que protegem a pele e os cabelos contra raios de luz UV e outros prejudiciais do sol;

(8) agentes de tratamento dos cabelos que condicionam os cabelos, limpam os cabelos, desembaraçam os cabelos, agem como agentes modeladores, agentes anticaspa, promotores do crescimento capilar, tinturas e

15 pigmentos dos cabelos, perfumes dos cabelos, relaxantes dos cabelos, agentes clareadores dos cabelos, umectantes dos cabelos, agentes de tratamento de óleo capilar e agentes antiencrespamento;

(9) agentes de beleza, tais como pós, pigmentos e corantes; e

(10) agentes medicinais.

20 Exemplos adicionais de agentes benéficos para a pele incluem abrasivos; absorventes; componentes estéticos, tais como agentes opacificantes e auxiliares perolados, tais como diestearato de etileno glicol e mica revestida com  $\text{TiO}_2$ ; óleos essenciais; estimulantes da pele; adstringentes cosméticos e drogas tais como óleo de trevo, mentol, cânfora, óleo de

25 eucalipto, eugenol, lactato de mentila e destilado de hamamélia; agentes antiacne, tais como resorcinol, enxofre, ácido salicílico, peróxido de benzoíla, eritromicina e zinco; agentes antiaglomerantes; agentes antimicrobianos, tais como butilcarbamato de iodopropila; antioxidantes; biocidas cosméticos;

analgésicos externos; modificadores do pH tais como ácido cítrico, citrato de sódio, ácido succínico, ácido fosfórico, hidróxido de sódio e carbonato de sódio; agentes clareadores e branqueadores da pele, tais como hidroquinona, ácido kójico, ácido ascórbico, ascorbil fosfato de magnésio e ascorbil glucosamina; 5 agentes curantes e/ou suavizadores da pele, tais como pantenol e derivados, como etil pantenol, aloe vera, ácido pantotênico e seus derivados, alantoína; bisabolol e glicirrizinato dipotássico; retinóides, tais como palmitato de retinol); nicotinato de tocoferila; agentes de tratamento da pele; vitaminas e seus derivados; e outros materiais similares.

10                   Foram descritos umectantes como agentes que controlam a troca de umidade entre o produto e ar, tanto no recipiente quanto sobre a pele. Umectantes também foram descritos como compostos que evitam a secagem da pele ou que aumentam o teor de água das camadas superiores da pele (tais como compostos higroscópicos). Um umectante potencialmente preferido é 15 PO3G (por si próprio), conforme descrito acima.

                  Agentes umectantes apropriados incluem agentes hidrofóbicos, agentes hidrofílicos e suas combinações. Exemplos de agentes umectantes são alantoína, glicerol, poliglicerilmetacrilato, pantenol, polióis, ceramida, óleo de borragem (ácido linoleico), tocoferol (vitamina E), linoleato de tocoferol, 20 dimeticone, ácido hialurônico, ácido peroxilinocarbólico de sódio (PCA de sódio), proteína de trigo (tal como proteína de trigo laurodimônio hidroxipropil hidrolisada), aminoácidos de queratina capilar, pantenol; óleo de primavera noturna; GLA 3 e outros óleos de peixe que podem incluir, por exemplo, os óleos ômega 3 e ômega 6 e/ou ácido linoleico; e óleo de semente de linho, bem 25 como suas misturas. Podem também ser utilizados outros agentes umectantes.

                  Diversos agentes filtros solares são apropriados para uso nas composições de cuidados pessoais de acordo com a presente invenção. Exemplos incluem ácido p-aminobenzoico, seus sais e seus derivados,

antranilatos, salicilatos, derivados de ácido cinâmico, derivados de ácido di-hidróxi cinâmico, derivados de ácido tri-hidróxi cinâmico, dibenzalacetona, dibenzalacetofenona, naftolsulfonatos, ácido di-hidroxinaftólico e seus sais, derivados de coumarina, diazóis, sais de quinino, derivados de quinolina, benzofenonas hidróxi e metóxi substituídas, ácidos úrico e viloúrico, ácido tânico e seus derivados, hidroquinona e benzofenonas. De acordo com a presente invenção, uma quantidade eficaz será normalmente de cerca de 0,01 a cerca de 10% em peso, preferencialmente cerca de 0,1 a cerca de 5% em peso, com base no peso da composição.

Tipicamente, o ingrediente ativo em composições desodorantes e antitranspirantes é um composto de alumínio básico. Exemplos desses materiais são cloridróxido de alumínio, nitrato, iodeto ou brometo de alumínio básico e hidróxi cloreto de alumínio e hidróxi oxicleto de zirconila básico.

Os agentes de limpeza são tipicamente tensoativos aniônicos, catiônicos, não iônicos ou anfotéricos. Os tensoativos aniônicos típicos são carboxilatos, sulfonatos, sulfatos ou fosfatos, tais como sabões de ácidos graxos, sais de sulfato de laurila e sais de éter sulfato de laurila. Exemplos de tensoativos catiônicos são mono, di e poliaminas alifáticas derivadas de ácidos graxos e de breu, óxidos de amina, alquil aminas etoxiladas e imidazolinas.

Exemplos de tensoativos não iônicos são tensoativos de polioxietileno, etoxilados de alquilfenol, ésteres de ácidos carboxílicos, tais como mono e diglicérides, ésteres de polioxietileno e condensados de dietanolamina de ácidos graxos. Tensoativos anfotéricos são os que contêm combinações dos grupos aniônicos e catiônicos descritos acima, particularmente os que contêm carboxilas ácidos e grupos de nitrogênio básicos. Tensoativos anfotéricos típicos são imidazolinas e betaínas, tais como imidazolinas e betaínas láuricas e mirísticas, bem como amidopropilbetaínas.

Uma série de agentes medicinais pode também estar presente como

ingredientes ativos nas composições de acordo com a presente invenção. Exemplos não limitadores são aditivos antiacne, agentes anticelulite, anti-histamínicos, agentes anti-inflamatórios, antimicrobianos, espermicidas, antisépticos, agentes antifúngicos e agentes antivirais, bem como anestésicos locais.

#### **INCORPORAÇÃO DE INGREDIENTES ATIVOS**

Conforme indicado anteriormente, as composições cosméticas de acordo com a presente invenção são geralmente preparadas por meio da adição dos ingredientes cosméticos ativos na dispersão de poliuretano aquoso.

Para ingredientes cosméticos ativos que são solúveis no veículo aquoso da dispersão, estes podem ser adicionados sob condições de mistura padrão, de forma a resultarem em uma composição que, após a mistura (ou remistura), possui uma composição substancialmente uniforme.

Para ingredientes cosméticos ativos que não são solúveis no veículo aquoso da dispersão, o ionômero de poliuretano preferencialmente age como um agente dispersante/emulsificante e a mistura deverá ocorrer sob condições de alto corte conhecidas dos técnicos no assunto relevante. Alternativamente, podem ser utilizados agentes emulsificantes/dispersantes separados.

Dispersões pigmentadas podem ser preparadas, por exemplo, utilizando qualquer processo de moagem convencional conhecido na técnica. A maior parte dos processos de moagem utiliza um processo de duas etapas que envolve uma primeira etapa de mistura seguida por uma segunda etapa de moagem. A primeira etapa compreende uma mistura de todos os ingredientes, ou seja, pigmento, dispersão aquosa e quaisquer aditivos opcionais para fornecer uma "mistura prévia" combinada. Tipicamente, quaisquer ingredientes sólidos são adicionados em último lugar. A mistura é geralmente realizada em um recipiente de mistura agitado e dispersores em alta velocidade (HSD) são

particularmente apropriados para a etapa de mistura. A segunda etapa compreende a moagem da mistura prévia para produzir uma dispersão pigmentada. Preferencialmente, a moagem ocorre por meio de um processo de moagem de meios, embora possam também ser utilizados outros métodos de moagem conhecidos. A moagem pode ser realizada por meio do carregamento de um meio (tal como zircônia) ao moinho em uma velocidade de disco de moinho de 2000 rpm a 4000 rpm. A dispersão pode ser processada utilizando um processo de moagem por recirculação e as velocidades de fluxo através do moinho são tipicamente de 200 a 500 gramas por minuto. A moagem pode ser realizada utilizando um procedimento em etapas. Após o término do processo de moagem, a dispersão é colocada em um recipiente e tipicamente processada adicionalmente em seguida utilizando, por exemplo, procedimentos de filtragem convencionais conhecidos na técnica. As dispersões podem ser processadas utilizando métodos de ultrafiltração que removem co-solventes e outros contaminantes, íons ou impurezas da dispersão.

Tipicamente, os níveis de pigmentos (ao utilizar-se pigmentos como o ingrediente cosmético ativo) encontram-se na faixa de cerca de 0,01% em peso a cerca de 10% em peso, de maior preferência cerca de 1% em peso a cerca de 10% em peso, com base no peso da composição cosmética.

Prefere-se que os produtos resultantes sejam estáveis na armazenagem, o que pode ser determinado após o envelhecimento no forno de amostras por uma semana a 70 °C. Até o ponto em que os produtos resultantes não são estáveis na armazenagem (separação de consistência substancialmente uniforme de componentes), a consistência do produto deverá poder ser facilmente restaurada com métodos simples de mistura (preferencialmente sob baixa energia), tais como agitação de recipientes.

#### **AGENTES SOLIDIFICANTES**

As composições sólidas/semissólidas de acordo com a presente

invenção são as consideradas não fluidas sob temperaturas ambiente (25 °C). Géis são geralmente incluídos na classificação de semissólidos. Exemplos de composições cosméticas sólidas/semissólidas incluem batons, bastões antitranspirantes, máscara em bastão, delineador dos olhos e similares.

5 Os sólidos podem ser preparados por meio da adição de um solidificante à dispersão aquosa do ionômero de poliuretano e agente(s) cosmético(s).

Os agentes solidificantes incluem, por exemplo, diversas ceras, gomas e agentes gelificantes.

10 Gomas celulósicas podem ser utilizadas como agentes solidificantes. US 2003/0198616A1, por exemplo, descreve um gel umectante da pele em que um polímero de hidroxialquilcelulose hidrossolúvel tipicamente realiza uma dupla função de gelificação da composição e formação de uma barreira contra a umidade para reduzir a perda de água transepidérmica.

15 Gomas celulósicas preferidas incluem polímeros de hidroxialquilcelulose hidrossolúveis tais como hidroximetilcelulose, hidroxietilcelulose e hidroxipropilcelulose. Outros agentes espessantes que vêm sendo utilizados em compostos de contato com a pele incluem acácia, agar, alginato, carrageno, goma tragacanto, goma xantana, colágeno, carboxipolimetileno, 20 monoestearato de glicerila, polivinilpirrolidona e poliacrilamida.

#### **OUTROS INGREDIENTES**

Cargas, plastificantes, soluções de sílica, outras dispersões de polímero e os agentes niveladores, agentes umectantes, agentes antiespumantes, estabilizantes, conservantes e outros aditivos conhecidos para 25 o uso final desejado podem também ser incorporados às dispersões.

Tensoativos podem ser utilizados nas composições cosméticas de acordo com a presente invenção. Tensoativos típicos são descritos em US 2003/0007939A1.

Embora o ionômero de poliuretano seja preferencialmente dispersível em um meio aquoso contínuo sem a adição de nenhum emulsificante ou tensoativo, emulsificantes adicionais podem ser utilizados em várias realizações preferidas da presente invenção. A maior parte dos emulsificantes aprovados para uso cosmético pode ser utilizada. Emulsificantes operáveis incluem não iônicos, aniônicos, catiônicos, anfotéricos ou zwitteriônicos e suas misturas. Emulsificantes apropriados são descritos em US 3.755.560 e US 4.421.769. Exemplos são polietileno glicol 20, monolaurato de sorbitan (Polysorbate 20), estearil éter de polietileno glicol 20 (Brij 78, Steareth 20, polietileno glicol éter de álcool laurílico (Laureth 23), polissorbato 80 (Tween 80) e lecitina.

Outros ingredientes comumente utilizados em composições cosméticas incluem conservantes, que podem ser selecionados a partir dos muitos que são conhecidos na técnica e disponíveis comercialmente. Exemplos incluem álcool benzílico, metil paraben, propil paraben, DMDM hidantoína, metilcloroisotiaolina, metilisotiazolinona, imidazolidinil uréia fenoxietanol, benzoato de sódio e ácido benzoico. EDTA e seus sais são frequentemente utilizados para aumentar adicionalmente a conservação.

Embora aditivos tais como os descritos acima possam ser convenientemente incluídos nas composições sem limitação, a quantidade total desses aditivos varia geralmente até cerca de 8,0% em peso e, preferencialmente, até cerca de 3,0% em peso, com base no peso da composição.

Cossolventes orgânicos farmacologicamente aceitáveis bem conhecidos podem também ser utilizados nas composições cosméticas da presente invenção, embora prefira-se que essas composições sejam substancialmente livres de cossolventes orgânicos.

#### **FORMAS DE PRODUTO**

Composições cosméticas com base nas dispersões de



poliuretano aquosas encontram-se geralmente na forma de cremes, emulsões, espumas, géis, loções, unguentos, aerossóis etc. As composições podem apresentar-se, portanto, em uma ampla variedade de tipos de produtos. Este incluem, mas sem limitar-se a soluções, loções, emulsões, cremes, géis, bastões, pulverizações, unguentos, pastas, espumas, mousses, xampus etc. Produtos que empregam estas composições incluem, mas sem restringir-se a produtos de cuidados com a pele, desodorantes, antitranspirantes, repelentes de insetos, anestésicos, xampus, condicionadores para os cabelos, produtos de cuidados com o sol, géis de chuveiro, sabões, géis de modelagem dos cabelos, composições anticaspa para os cabelos, composições promotoras do crescimento capilar, composições corantes dos cabelos, composições de agentes clareadores dos cabelos, composições de agentes antiencrespamento para os cabelos, composições relaxantes dos cabelos, composições de produtos de barbear, composições de gel lubrificante, composições de limpeza da pele, composições de esmalte de unhas e composições corantes da pele.

Mais frequentemente, os produtos cosméticos contêm um ingrediente ativo incorporado a um veículo de fornecimento. O efeito desejado de um produto cosmético é atingido pelos ingredientes cosmeticamente ativos ou pelo próprio veículo no local de aplicação, na maior parte dos casos sobre a pele, unhas ou cabelos. Com o auxílio do veículo, o seja, o veículo agindo como um carreador, o ingrediente ativo é fornecido ao local de aplicação onde o efeito desejado deve ser atingido.

Os tipos principais de veículos de cuidados pessoais enquadram-se mais frequentemente nas categorias a seguir: (a) soluções; (b) emulsões, tanto de óleo em água quanto de água em óleo; e que incluem loções e cremes; (c) suspensões; (d) géis; e (e) sólidos e semissólidos, incluindo produtos em bastão. Uma extensa discussão de veículos cosméticos e de cuidados pessoais é encontrada em *Handbook of Cosmetic Science and*

*Technology*, segunda edição, editado por M. Paye, A. O. Barel e H. I. Maibach, págs. 99-123 (2005), incorporado anteriormente.

### GÉIS

Um “gel”, de acordo com a presente invenção, é um coloide no qual a fase dispersa foi combinada com a fase contínua para produzir um produto viscoso similar a geleia.

Os géis de acordo com a presente invenção podem ser aquosos ou não aquosos. Os géis compreenderão tipicamente, além da dispersão aquosa do poliuretano e aditivo cosmético, um agente gelificante tal como descrito acima. O veículo dos géis também compreenderá tipicamente algum solvente (preferencialmente água).

Géis, particularmente géis aquosos, estão se tornando cada vez mais populares em produtos de cuidados pessoais. Exemplos incluem, mas sem restringir-se a produtos de cuidados com a pele, cosméticos, cremes dentais, desodorantes, antitranspirantes, repelentes de insetos, anestésicos, xampus, condicionadores dos cabelos, produtos de cuidados com o sol, géis de chuveiro, sabões, géis modeladores dos cabelos, composições anticaspa para os cabelos, composições promotoras do crescimento capilar, composições corantes dos cabelos, composições de agente clareador dos cabelos, composições de agente antiencrespamento dos cabelos, composições relaxantes dos cabelos, composições de produtos de barbear, composições de géis lubrificantes, composições de géis espermicidas e composições de limpeza da pele.

### EMULSÕES

Emulsões são amplamente utilizadas como produtos cosméticos. Por “emulsão”, indica-se uma mistura estável de dois ou mais líquidos imiscíveis mantidos em suspensão por pequenos percentuais de substâncias denominadas emulsificantes, que podem ser não iônicos, aniônicos, catiônicos

ou zwitteriônicos. No caso de emulsões de óleo em água, a fase de óleo é a fase interna ou dispersa e a fase de água é a fase externa (contínua) ou de veículo.

Caso as emulsões sejam líquidas (fluidas à temperatura ambiente), elas são geralmente denominadas loções. Cremes são emulsões que ocorrem em forma substancialmente não fluida (à temperatura ambiente). Geralmente, os cremes não fluem através de orifícios sob gravidade devido à sua consistência mais pesada em comparação com loções. A consistência, ou viscosidade, de emulsões depende de diversos fatores, que incluem a razão entre fase interna e externa, tipo de fase de óleo e presença ou ausência de agentes espessantes na fase contínua.

Preparações de cuidados com a pele em emulsão de duas fases, tais como loções e cremes, do tipo óleo em água, são bem conhecidas na técnica cosmética e são úteis na presente invenção. Composições de emulsões trifásicas, tais como o tipo água em óleo em água, conforme descrito em US 4.254.105, também são úteis na presente invenção. Geralmente, essas emulsões trifásicas contêm água, emolientes e emulsificantes como ingredientes essenciais. Sistemas veículo de emulsão tripla que compreendem uma composição de emulsão fluida de óleo em água em silicone, conforme descrito em US 4.960.764, podem também ser úteis na presente invenção.

Óleos úteis em emulsões e também para cossolventes incluem ceras e óleos hidrocarbonetos (tais como petrolato, óleo mineral, ceras microcristalinas, polialquenos, parafinas, cerasina, ozocerita, polietileno, perhidrosqualeno, póli alfa olefinas, póli-isobutenos hidrogenados e suas combinações) e silicones (tais como dimeticone copoliol, dimetilpolissiloxano, dietilpolissiloxano, alquilpolissiloxanos C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> misturados, fenil dimeticone, dimeticonol e suas combinações). São preferidos silicones não voláteis selecionados a partir de dimeticone, dimeticonol, alquilpolissiloxano C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> misturado e suas combinações; derivados de ácidos graxos, colesterol,

derivados de colesterol, diglicérides e triglicérides (tais como óleo de mamona, óleo de soja, óleos de soja derivados tais como óleo de soja maleado, óleo de açafrão, óleo de semente de algodão, óleo de milho, óleo de nozes, óleo de amendoim, óleo de oliva, óleo de fígado de bacalhau, óleo de amêndoa, óleo de abacate, óleo de palma, óleo de gergelim, óleos vegetais e derivados de

5 óleos vegetais, óleo de semente de girassol, óleo de coco e óleo de coco derivado, óleo de semente de algodão e óleo de semente de algodão derivado, óleo de jojoba, manteiga de cacau e suas combinações, bem como quaisquer dos óleos mencionados acima que tenham sido parcial ou totalmente

10 hidrogenados), ésteres de acetoglicérides (tais como monoglicérides acetilados), alquil ésteres, alquenil ésteres (tais como miristato de oleíla, estearato de oleíla, oleato de oleíla e suas combinações), lanolina e seus derivados (tais como lanolina, óleo de lanolina, cera de lanolina, álcoois de lanolina, ácidos graxos de lanolina, lanolato de isopropila, lanolina acetilada,

15 álcoois de lanolina acetilados, linoleato álcool de lanolina, ricinoleato álcool de lanolina, lanolina hidroxilada, lanolina hidrogenada e suas combinações), ésteres cerosos (tais como cera de abelhas e derivados de cera de abelhas, espermacete, miristato de miristila, estearato de estearila e suas combinações), esteróis e fosfolipídios, bem como suas combinações. Exemplos de alquil

20 ésteres incluem isopropil ésteres de ácidos graxos e ésteres de cadeia longa de ácidos graxos de cadeia longa, tais como SEFA (ésteres de sacarose de ácidos graxos), pentaeritritol ésteres, mono, di ou triésteres aromáticos, ricinoleato de cetila, palmitato de isopropila, miristato de isopropila, ricinoleato de cetila e ricinoleato de estearila. Outros exemplos incluem laurato de hexila,

25 laurato de iso-hexila, palmitato de iso-hexila, oleato de decila, oleato de isodecila, estearato de hexadecila, estearato de decila, isoestearato de isopropila, adipato de di-isopropila, adipato de di-iso-hexila, adipato de di-hexildecila, sebacato de di-isopropila, isononanoato de acila, lactato de laurila,

lactato de miristila, lactato de cetila e suas combinações. Ainda outros óleos apropriados incluem triglicérides de leite (tais como glicéride de leite hidroxilado) e poliésteres de ácidos graxos de poliol. Também são úteis ceras vegetais tais como ceras de carnaúba e candelilla; esteróis, tais como

5 colesterol, ésteres de ácidos graxos de colesterol; e fosfolipídios, tais como lecitina e derivados, esfingolipídios, ceramidas, glicosfingolipídios e suas combinações.

Emulsões de óleo em água são amplamente utilizadas em produtos cosméticos, preferencialmente na forma de produtos de cuidados com

10 a pele, umectantes da pele, cosméticos, desodorantes, antitranspirantes, repelentes de insetos, anestésicos, agentes medicinais, condicionadores dos cabelos, produtos de cuidados com o sol, sabões, composições anticaspa para os cabelos, composições promotoras do crescimento capilar, composições corantes dos cabelos, composições de agentes clareadores dos cabelos,

15 composições de agentes antiencrespamento dos cabelos, composições relaxantes dos cabelos e composições de produtos de barbear.

### SUSPENSÕES

Ainda outro aspecto da presente invenção é uma composição de cuidados pessoais que compreende uma suspensão. As suspensões

20 consistem de partículas sólidas dispersas em um meio líquido ou semissólido. A sedimentação durante a armazenagem é minimizada por meio de redução do tamanho de partícula e/ou do aumento da viscosidade da fase veículo. Usos típicos de suspensões são essencialmente idênticos aos relacionados acima para emulsões de óleo em água.

25

### (SEMI)SÓLIDOS (DIFERENTES DE GÉIS)

Veículos de fornecimento sólidos são geralmente moldados em uma forma alongada tal como bastões. Esfregando-se os bastões sobre a pele, pode ser fornecida uma série de ingredientes de cuidados pessoais. São

exemplos batons e bastões desodorantes/antitranspirantes. Existem várias formas de atingir-se propriedades de bastões sólidos, tais como misturas de ceras, pigmentos e óleos; soluções com base em misturas aquosas, de propileno glicol e/ou álcool solidificadas normalmente por estearato de sódio; e

5 matrizes que consistem de um silicone com alto ponto de ebulição gelificado por álcool graxo (tal como álcool estearílico). Preferencialmente, o agente solidificante é selecionado a partir do grupo que consiste de uma cera e estearato de sódio.

Formulações de bastões sólidos são mais frequentemente

10 utilizadas em batons, antitranspirantes/desodorantes, umectantes da pele, cosméticos, repelentes de insetos, produtos de cuidados com o sol, sabões e outras composições de limpeza da pele, sanitizantes da pele, composições de produtos de barbear, composições de limpeza da pele e anestésicos.

#### OUTRAS FORMAS

15 Dever-se-á observar que a maior parte dos veículos líquidos descritos acima pode apresentar-se na forma de espumas, que são dispersões de gás na fase líquida. Os glóbulos de gás podem ser de qualquer tamanho, de coloidal a macroscópico, como em bolhas de sabão. Espumas líquidas típicas são as utilizadas em cremes de barbear etc.

20 Sistemas de veículos líquidos ou sólidos podem também ser aplicados na forma de aerossóis. Por "aerossol", indica-se uma suspensão de partículas líquidas ou sólidas em um gás, em que as partículas encontram-se frequentemente na faixa de tamanhos coloidais. Incluem-se pulverizações finas (perfumes, inseticidas, inaladores, antitranspirantes etc.). Suspensões de

25 vários tipos são preparadas colocando-se os componentes, junto com um gás comprimido, em um recipiente (bomba). A pressão do gás causa a liberação da mistura na forma de uma pulverização fina (aerossol) ao abrir-se uma válvula. Exemplos são perfumes, desodorantes, creme de barbear e similares. O gás

propelente pode ser, por exemplo, um hidrocarboneto (propano, isobuteno), clorofluorocarbono, dióxido de carbono ou óxido nitroso.

### EXEMPLOS

Pesos moleculares numéricos médios ( $M_n$ ) foram determinados por meio de análise de grupos terminais utilizando métodos espectroscópicos NMR.

Polidispersão ( $M_w/M_n$ ) foi medida por meio de GPC.

Coloração foi medida como valores APHA (Sistema de Platina e Cobalto) de acordo com ASTM D-1209.

Todos os percentuais, partes etc. são em peso, a menos que indicado em contrário.

### EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra a preparação de uma dispersão de poliuretano substancialmente livre de solvente orgânico de politrimetileno éter glicol, di-isocianato de isoforona e reagente iônico ácido dimetilolpropiónico, que teve sua cadeia estendida após a inversão com uma combinação de diamina e poliamina.

Um reator de dois litros foi carregado com 201,11 g de PO3G ( $M_n$  2000) e aquecido a 100 °C a vácuo até que o conteúdo contivesse menos de 500 ppm de água. O reator foi resfriado a 40 °C e adicionou-se acetona (99 g) e 0,13 g de catalisador dilaurato de dibutilestanho. 53,01 g de di-isocianato de isoforona foram adicionados por uma hora e enxaguados com 2,6 g de acetona seca. A reação foi mantida em prosseguimento a 50 °C por duas horas e meia e, em seguida, o percentual em peso de NCO foi determinado como sendo abaixo de 3,5%. Adicionou-se ácido dimetilol propiónico (12,98 g) e trietilamina (8,82 g), seguidos por um enxágue com acetona seca (3,16 g). A reação foi mantida a 50 °C por duas horas e determinou-se o percentual em peso de NCO como sendo de menos de 0,6%. A solução de poliuretano resultante foi

invertida sob mistura em alta velocidade mediante a adição de 575 g de água, seguidos imediatamente por etileno diamina (7,52 g) e trietileno tetra-amina (36,6 g). A acetona foi retirada por meio de destilação sob pressão reduzida a 70 °C.

5 A dispersão de poliuretano com base em PO3G resultante possuía uma viscosidade de 13,4 cPs, 30,2% em peso de sólidos, número ácido titulado de 17,6 mg de KOH/g de sólidos e tamanho médio de partícula de 37 nm com 95% abaixo de 63 nm.

### **EXEMPLO 2**

#### **FORMULAÇÃO DE BATOM/BRILHO LABIAL FLUIDO**

10	Dispersão de poliuretano	95 g
	Pigmento	1-2 g
	Glicerol	1-3 g

### **EXEMPLO 3**

#### **FORMULAÇÃO DE BATOM/BRILHO LABIAL FLUIDA**

15	Dispersão de poliuretano	90 a 98% em peso
	Pigmento mica de Bordéus	1 a 5% em peso
	1,3-Propano diol	1 a 5% em peso
	(preferencialmente derivado biologicamente)	

### **EXEMPLO 4**

#### **FORMULAÇÃO DE CUIDADOS COM OS CABELOS FLUIDA**

20	Dispersão de poliuretano	5 a 20% em peso
	Dietil éter	25 a 35% em peso
	Etanol	0 a 25% em peso
	Água deionizada	30 a 60% em peso



### **REIVINDICAÇÕES**

1. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, que compreende:

(i) uma fase contínua aquosa que possui nela disperso um poliuretano dispersível em água nanodimensionado e pelo menos um aditivo cosmético; ou

(ii) uma fase contínua sólida ou semisólida que possui nela disperso um veículo aquoso, um poliuretano dispersível em água nanodimensionado e pelo menos um aditivo cosmético;

em que o poliuretano dispersível em água é um ionômero de poliuretano que compreende uma cadeia principal polimérica que possui funcionalidade iônica e/ou ionizável incorporada à mencionada cadeia principal polimérica, dela pendente e/ou que nela termina, em que a cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados de um produto de reação de politrimetileno éter glicol e um poli-isocianato.

2. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com a reivindicação 1, que compreende uma fase contínua aquosa que contém nela disperso um poliuretano dispersível em água nanodimensionado e pelo menos um aditivo cosmético.

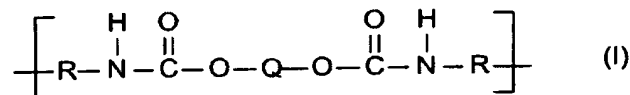
3. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com a reivindicação 2, em que o ionômero de poliuretano possui funcionalidade iônica suficiente, a fim de tornar o poliuretano dispersível na fase contínua aquosa.

4. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com qualquer das reivindicações 2 ou 3, que é uma emulsão de óleo em água, suspensão ou gel.

5. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com a reivindicação 1, que compreende uma fase contínua sólida ou semisólida que contém nela disperso um veículo aquoso, poliuretano dispersível em água nanodimensionado e pelo menos um aditivo cosmético.

6. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com qualquer das

reivindicações 1 a 5, em que pelo menos 20% em peso do poliuretano compreendem um ou mais segmentos não iônicos da fórmula geral (I):



em que:

- cada R é individualmente o resíduo de um composto de di-isocianato após a abstração dos grupos isocianato; e
- Q é o resíduo de um diol oligomérico ou polimérico após a abstração dos grupos hidroxila, em que o diol oligomérico ou polimérico é politrimetileno éter glicol.

7. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6, em que o poliuretano é obtido a partir de (a) um componente poliol que compreende pelo menos cerca de 40% em peso de politrimetileno éter glicol, com base no peso do componente de poliol; (b) um componente póli-isocianato que compreende um di-isocianato; e (c) um reagente hidrofílico que compreende um composto selecionado a partir do grupo que consiste de (i) mono ou di-isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável; e (ii) um ingrediente reativo de isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável.

8. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com a reivindicação 7, em que o componente poliol do poliuretano compreende pelo menos cerca de 90% em peso de politrimetileno éter glicol.

9. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, em que o politrimetileno éter glicol compreende unidades de trimetileno éter de 1,3-propano diol que possuem as características a seguir:

- (1) uma absorção ultravioleta a 220 nm de menos de cerca de 0,200 e a 250 nm de menos de cerca de 0,075 e, a 275 nm, de menos de cerca de 0,075; e/ou

(2) uma composição que possui valor de coloração  $L^*a^*b^*$  “b<sup>\*</sup>”) de menos de cerca de 0,15 (ASTM D6290) e uma absorção a 270 nm de menos de cerca de 0,075; e/ou

(3) uma composição de peróxido de menos de cerca de 10 ppm; e/ou

(4) uma concentração de impurezas orgânicas totais (compostos orgânicos diferentes de 1,3-propanodiol) de menos de cerca de 400 ppm, conforme medido por meio de cromatografia de gás.

10. COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, em que o politrimetileno éter glicol compreende unidades de trimetileno éter de 1,3-propano diol biologicamente derivado.

11. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO COSMÉTICA, que compreende as etapas de:

- mistura de um ingrediente cosmético ativo em uma dispersão aquosa de um poliuretano com tamanho de nanopartículas que compreende uma fase aquosa e um ionômero de poliuretano dispersível em água, em que o ionômero de poliuretano dispersível em água compreende uma cadeia principal polimérica que possui funcionalidade iônica e/ou ionizável incorporada à mencionada cadeia principal polimérica, dela pendente e/ou que nela termina, em que a cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados de um produto de reação de politrimetileno éter glicol e um póli-isocianato, em que o mencionado ionômero de poliuretano possui funcionalidade iônica suficiente para tornar o poliuretano dispersível na fase contínua aquosa, em que, se a composição cosmética for um sólido ou semissólido, o processo compreende a etapa adicional de:

- adição de um agente solidificante à dispersão aquosa para que resulte em um produto sólido ou semissólido.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, em que a

composição cosmética é conforme descrito em qualquer das reivindicações 1 a 9.

**RESUMO****“COMPOSIÇÃO COSMÉTICA E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UMA  
COMPOSIÇÃO COSMÉTICA”**

A presente invenção refere-se a composições cosméticas que  
5 contêm nanodispersões aquosas de ionômeros de poliuretano com base em  
politrimetileno éter glicol (“PO3G”) e um ingrediente cosmético ativo. Em uma  
realização particularmente preferida, o PO3G é derivado predominantemente  
de monômeros obtidos a partir de recursos renováveis, tornando os produtos  
de cuidados pessoais desta realização da presente invenção ambientalmente  
10 mais favoráveis em termos da sua fabricação, uso e descarte.