



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102008901621927
Data Deposito	24/04/2008
Data Pubblicazione	24/10/2009

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
A	61	K		

Titolo

POLIURETANI CATIONICI FILMANTI IN DISPERSIONE ACQUOSA.

Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

POLIURETANI CATIONICI FILMANTI IN DISPERSIONE ACQUOSA

Titolare:

LAMBERTI SpA - Albizzate (VA)

5 Depositata il con il N°

La presente invenzione riguarda dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti ed il loro impiego nella preparazione di cosmetici e prodotti per la cura della persona.

Secondo uno degli aspetti fondamentali della presente invenzione  
10 viene descritto il procedimento di preparazione di tali dispersioni acquose di poliuretani.

STATO DELL'ARTE.

Dispersioni acquose contenenti poliuretani cationici capaci di generare dei film (filmanti) sono noti; in numerosi brevetti se ne descrive  
15 la loro preparazione e applicazione in diversi settori industriali, quali quello cosmetico, tessile, conciario e della carta.

Ad esempio, US 3,388,087 descrive la preparazione di dispersioni acquose di poliuretani quaternizzati utili per la preparazione di film flessibili ed elastici resistenti all'acqua che trovano applicazione anche  
20 nell'industria cosmetica, in particolare come ingredienti di lacche per capelli.

US 3,480,592 descrive invece la preparazione di dispersioni acquose di poliuretani contenenti gruppi amminici terziari salificati; i film che da essi si ottengono hanno caratteristiche e applicazioni simili a quelle dei film  
25 descritti in US 3,388,087.

hg

Più recentemente, anche US 6,335,003 riporta la preparazione di poliuretani contenenti gruppi amminici terziari salificati, che si differenziano da quelli di US 3,480,592 per l'elevato numero di ammina. US 2004/0052753 descrive poliuretani elastici contenenti gruppi amminici terziari salificati e il loro utilizzo in composizioni cosmetiche.

5 Le dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti possono, almeno teoricamente, costituire una valida alternativa alle comuni resine cationiche urea-formaldeide, il cui uso è reso critico dalla normativa, sempre più severa, che riguarda i residui di formaldeide libera ammessi

10 nei prodotti di uso personale, tra i quali tessili.

Nonostante ciò, in commercio sono disponibili relativamente pochi prodotti di questo tipo.

La principale difficoltà che si incontra volendo preparare dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti è quella di bilanciare i loro

15 componenti in modo da avere ad un tempo una buona disperdibilità e stabilità in acqua e una buona elasticità.

Il richiedente ha ora trovato che si ottengono dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti particolarmente stabili se nella loro preparazione si utilizzano diisocianati di natura alifatica e, come

20 salificante dei gruppi amminici terziari presenti nel polimero, l'acido metansolfonico.

La migliorata stabilità della dispersione acquosa ne permette un prolungato stoccaggio ed ha anche effetti positivi sulla trasparenza e lucidità dei film che da essa si ottengono.

25 Secondo quanto noto al Richiedente, in letteratura, non è nota l'azione stabilizzante della combinazione diisocianato alifatico ed acido

metansolfonico; l'acido metansolfonico come agente salificante di poliuretani cationici in dispersione acquosa è citato nel brevetto US 3,480,592 in un lungo elenco di composti utilizzabili (col. 4 riga 35 - col. 5 riga 60).

- 5 Tuttavia, in questo brevetto non ne viene esemplificato l'utilizzo, né si danno indicazioni dei vantaggi ottenibili da esso.

#### DESCRIZIONE.

Sono un oggetto fondamentale della presente invenzione le dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti ottenibili: A)

- 10 facendo reagire uno o più diisocianati alifatici con un'ammina alifatica terziaria avente due gruppi idrossilici reattivi nei confronti del gruppo -NCO e un macroglicole lineare, avente un peso molecolare compreso tra 500 e 5.000 di tipo poliolo-poliestere e/o poliolo-polietero, per ottenere un prepolimero con gruppi isocianici liberi; B) salificando con  
15 acido metansolfonico i gruppi amminici del prepolimero C);  
estendendo il poliisocianato cationico così ottenuto con acqua o con ammine.

- Nello stadio A), il rapporto molare tra diisocianati alifatici e componenti  
20 aventi due gruppi -OH reattivi (macroglicole lineare e ammina alifatica terziaria) è compreso tra 1,2 e 2,2 e preferibilmente tra 1,3 e 1,8.

Il poliuretano cationico secondo l'invenzione ha peso molecolare compreso tra 2.000 e 50.000.

I diisocianati organici utilizzabili secondo la presente invenzione sono come detto alifatici, dove con il termine "alifatico" si intende sia

- 25 alifatico che cicloalifatico; preferibilmente sono scelti tra 4,4'-dicicloesil-metan-diisocianato, 1-isocianato,3-isocianato-metil-3,5,5-



trimetilcicloesano (o isoforondiisocianato), esametilendiisocianato e loro miscele.

L'ammina alifatica terziaria avente due gruppi idrossilici reattivi nei confronti del gruppo -NCO è preferibilmente 3-(dietilamino)-1,2-  
5 propandiolo, o un'alchildietanolammina; tra le alchildietanolammine si sono rilevate particolarmente utili secondo la presente invenzione la metil-, l'etil-, l'isopropil-, la n-butil-, la t-butil-, la cicloesil-, la n-esil-dietanolammina e le loro miscele.

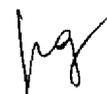
La quantità di ammina terziaria legata nel poliuretano viene misurata  
10 come milliequivalenti di ammina ed è calcolata come la percentuale del rapporto tra le millimoli di ammina sui grammi poliuretano secco. Nella presente invenzione i milliequivalenti di ammina sono compresi tra 20 e 150, preferibilmente tra 30 e 90.

I macroglicoli utilizzabili secondo la presente invenzione hanno peso  
15 molecolare compreso tra 500 e 5.000, preferibilmente tra 800 e 3.000.

Esempi di polioli-poliesteri utilizzabili secondo la presente invenzione sono i prodotti di policondensazione di acidi o anidridi preferibilmente alifatici e aventi da 4 a 9 atomi di carbonio con dioli alifatici aventi da 2 a 8 atomi di carbonio.

20 Tra i polioli-poliesteri preferiti citiamo il poliadipato da 1,4-butandiolo e glicole etilenico, il poliadipato da 1,6-esandiolo e neopentilglicole, il poliadipato ftalato da 1,6-esandiolo, i policaprolattone e i policarbonati diolo da 1,6-esandiolo e da 1,4-butandiolo.

Particolarmente preferiti sono il poliadipato da 1,4-butandiolo e glicole  
25 etilenico, il poliadipato da 1,6-esandiolo e neopentilglicole, il poliadipato ftalato da 1,6-esandiolo.



Esempi di polioli-polieteri utilizzabili secondo la presente invenzione sono polietilene glicol, polipropilene glicol, polietraidrofurano e loro miscele; quest'ultimo è preferito per la realizzazione dell'invenzione.

Nelle forme di realizzazione più comuni della presente invenzione lo stadio A) è condotto in assenza di solvente; preferibilmente però alla fine dello stadio A) e prima di effettuare la salificazione dello stadio B) si aggiunge un solvente organico non reattivo, quale l'N-metilpirrolidone o l'acetone.

La salificazione preferibilmente è condotta a temperatura ambiente utilizzando l'acido metansolfonico nella forma commerciale più comune, cioè al 70% in peso in soluzione acquosa.

Il processo di salificazione comporta l'aggiunta di acido metansolfonico in quantità molare compresa tra 60% e 120%, preferibilmente tra 95% e 105%, la percentuale essendo riferita alle moli di ammina terziaria.

L'estensione del poliisocianato cationico ottenuto alla fine dello stadio B) avviene preferibilmente mediante reazione con acqua a una temperatura compresa tra 20°C e i 60°C.

Tipicamente, nella dispersione acquosa finale il contenuto di poliuretani cationici filmanti è compreso tra il 20 e il 35% in peso.

Questo intervallo di concentrazioni è particolarmente apprezzabile a livello industriale poiché consente l'ottenimento di dispersioni sufficientemente concentrate (così da evitare l'inutile trasporto di elevate quantità di acqua) e allo stesso tempo permette di avere viscosità tali da renderne agevole l'utilizzo.

Inoltre, mediante l'invenzione qui descritta è anche possibile ottenere dispersioni cationiche esenti da solventi e con basso contenuto di sostanze organiche volatili.

Le dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti della presente  
5 invenzione sono vantaggiosamente utilizzabili nella preparazione di prodotti cosmetici quali prodotti per il make up (mascara, rossetti a lunga durata), lacche per capelli, smalti per unghie, gel per capelli, creme solari waterproof.

La natura cationica delle dispersioni della presente invenzione le rende  
10 affine in particolare alla cheratina e quindi al capello.

Esse trovano quindi vantaggiosamente impiego prodotti per la cura e il trattamento dei capelli.

Oltre che nel settore cosmetico, le dispersioni dell'invenzione sono utili nella rifinitura del cuoio, nell'incollaggio e nel finissaggio tessile, nel  
15 coating della carta, del legno e della plastica, come antiinfeltrenti per lana.

Negli esempi che seguono viene riportata la preparazione di dispersioni acquose secondo la presente invenzione (Esempi I-III,V) e di dispersioni acquose preparate secondo la tecnica anteriore (Esempio IV, Esempi  
20 VI-VIII); le percentuali indicate sono in peso.

In un esempio applicativo si riporta la preparazione di una lacca per capelli preparata con una dispersione secondo l'invenzione.

#### ESEMPI

Negli esempi qui di seguito descritti sono stati utilizzati i seguenti  
25 componenti.



Macroglicole 1 = poliadipato da 1,4-butandiolo e glicole etilenico, dal peso molecolare 830 g/mol.

Macroglicole 2 = politetraidrofurano diolo, dal peso molecolare 1000 g/mol.

5 Ammina 1 = metildietanolammina (PM 119,16)

Ammina 2 = 3-(dietilamino)-1,2-propandiolo (PM 147,22)

Acido 1 = acido metansolfonico (PM 96,11), soluzione acquosa al 70%.

Acido 2 = acido p-toluenosolfonico (PM 172,2), soluzione acquosa al 20%.

10 Acido 3 = acido fosforico (PM 98,00), soluzione acquosa al 75%.

Acido 4 = acido formico (PM 46,03), soluzione acquosa all'85%

Diisocianato 1 = 4,4'-dicicloesilmetano diisocianato, PM 262,35 (Desmodur W, Bayer).

Diisocianato 2 = esametilene diisocianato, PM 168,19 (Desmodur I,

15 Bayer).

Diisocianato 3 = toluene diisocianato, PM 174,16 (Desmodur T80, Bayer)

#### ESEMPIO I

Preparazione di una dispersione cationica secondo il procedimento descritto.

20 In un reattore equipaggiato con termometro interno, agitatore e refrigerante, si aggiungono, sotto atmosfera di azoto e a temperatura ambiente, 160,21 g (160 mmol) di Macroglicole 2 (alimentato a 40°C), 17,87 g (150 mmol) di Ammina 1 e 0,048 g di benzil cloruro.

Dopo aver reso omogenea la miscela a 40°C per circa 30 minuti, sono

25 aggiunti sotto agitazione 121,91 g (465 mmol) di Diisocianato 1.

La miscela di reazione è portata e mantenuta per 30 minuti a 60°C.

La reazione è condotta a 90°C, fino a raggiungimento del contenuto di NCO nel prepolimero pari a 4,35%.

La titolazione dei gruppi isocianici presenti viene determinata in questo e in tutti gli esempi descritti secondo la norma ASTM D2572.

- 5 Una volta raggiunto il valore di NCO richiesto, si raffredda il prepolimero a 60°C aggiungendo in contemporanea 105 g di acetone.

A circa 40°C vengono addizionati sotto agitazione 20,59 g di Acido I (150 mmol).

- 10 Dopo 10 minuti e a temperatura interna di 40°C si aggiungono sotto agitazione 679,3 g di acqua demineralizzata.

L'acetone viene successivamente distillato sotto vuoto con la dispersione in agitazione per ottenere un prodotto di aspetto traslucido stabile al 30% di secco.

- 15 Al termine della distillazione il segnale corrispondente al gruppo -NCO misurato attraverso spettroscopia IR (2240 cm<sup>-1</sup>) è scomparso.

La dispersione poliuretanicca ottenuta è stabile per più di 6 mesi.

#### ESEMPI II – VIII

- 20 Si segue il procedimento descritto nell'Esempio I modificando i rapporti e le materie prime come riportato in Tabella 1a (esempi secondo l'invenzione) e in Tabella 2a (esempi comparativi).

Nelle Tabelle 1b e 2b sono invece riportate le caratteristiche delle dispersioni ottenute.

Tabella 1a (quantità delle materie prime)

	Esempio I		Esempio II		Esempio III		Esempio V	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
MACROGLICOLE 1	-		168,34	203	173,57	209	-	-
MACROGLICOLE 2	160,2	160	-	-	-	-	177	177
AMMINA 1	17,87	150	17,87	150	-	-	19,66	165
AMMINA 2	-		-	-	22,08	150	-	-
DIISOCIANATO 1	121,91	465	44,45	169	40,77	155	40,25	153
DIISOCIANATO 2	-		69,33	412	63,58	378	62,77	373
ACIDO 1	20,59	150	20,59	150	20,59	150	22,65	165
ACQUA DEMI	679,25		679,25		679,0		670	
ACETONE	105		110		110		110	

Tabella 1b - Caratteristiche delle dispersioni

	Esempio I	Esempio II	Esempio III	Esempio V
% NCO PREPOLIMERO	4,35%	4,94%	4,53%	3,84%
RESIDUO SECCO	30%	30%	30%	30%
STABILITA'	> 6 mesi	> 6 mesi	> 6 mesi	> 6 mesi

5

Tabella 2a (quantità delle materie prime)

	Esempio IV*		Esempio VI*		Esempio VII*		Esempio VIII*	
	g	mmol	g	mmol	g	mmol	g	mmol
MACROGLICOLE 1	-	-	-	-	-	-	-	-
MACROGLICOLE 2	160,21	160	227,5	227	175,51	175	161,81	162
AMMINA 1	17,87	150	16,68	140	18,3	153	15,01	126
DIISOCIANATO 1	121,91	465	-	-	41,46	158	-	-
DIISOCIANATO 2	-	-	83,35	495	64,72	384	-	-
DIISOCIANATO 3	-	-	-	-	-	-	75,11	431
ACIDO 1	-	-	-	-	-	-	17,29	126
ACIDO 2	129,0	150	-	-	-	-	-	-
ACIDO 3	-	-	-	-	20,00	153	-	-
ACIDO 4	-	-	7,49	138	-	-	-	-
ACQUA DEMI	545,0		677,0		680,0		573	
ACETONE	105		105		110		125	

\*comparativo

10

Tabella 2b – Caratteristiche delle dispersioni

	Esempio IV*	Esempio VI*	Esempio VII*	Esempio VIII*
% NCO PREPOLIMERO	4,35%	3,3%	4,5%	4,8%
RESIDUO SECCO	N.D.	33%	30%	N.D.
STABILITA'	30'	60'	80'	0**

\* comparativo

\*\*La dispersione separa durante la preparazione.

## 5 ESEMPIO APPLICATIVO.

Sono state preparate due formulazioni base per valutare le prestazioni del prodotto dell'Esempio I rispetto ad uno dei più comuni polimeri filmanti utilizzati in cosmetica sui capelli, il copolimero polivinilpirrolidone/vinilacetato (nome CTFA: VP/VA Copolymer,

10 commercializzato come LUVISKOL® VA64 P da BASF Aktiengesellschaft).

Le formulazioni hanno la seguente composizione (c.a. = contenuto di sostanza attiva):

Formulazione 1:

15 Dispersione Esempio 1 (c.a. 30%) 6%

Miscela acqua/etanolo 1/2 q.b. a 100%

Formulazione 2:

LUVISKOL VA64 P (c.a. >95%) 1,8%

20 Miscela acqua/etanolo 1/2 q.b. a 100%

I due polimeri filmanti si dissolvono completamente nella soluzione di acqua/etanolo; le lacche vengono trasferite in contenitori dotati di spruzzino.

- Si esegue una valutazione dell'efficacia filmante spruzzando 1g di prodotto su una ciocca di capelli, la ciocca viene lasciata asciugare per 1h. Un panel test condotto su 10 persone ha evidenziato che il fissaggio con la dispersione dell'Esempio I è più morbido.
- 5 Si esegue la valutazione di ritenzione del ricciolo spruzzando 1g di prodotto su una ciocca di capelli medio/lunga e procedendo ad una "messa in piega" con bigodino in cui si lascia in posa la ciocca per 1h. Un panel test di 10 persone ha osservato un fissaggio più naturale del ricciolo e soprattutto un migliore modellamento della ciocca.
- 10 Si evidenzia quindi che la dispersione dell'Esempio I dimostra buone performance di fissaggio e messa in piega.



## RIVENDICAZIONI

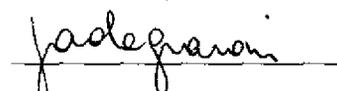
1. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti ottenibili: A) facendo reagire uno o più diisocianati alifatici con un'ammina alifatica terziaria avente due gruppi idrossilici reattivi nei  
5 confronti del gruppo -NCO e un macroglicole lineare, avente un peso molecolare compreso tra 500 e 5.000 di tipo poliolo-poliestere e/o poliolo-polietero, per ottenere un prepolimero con gruppi isocianici liberi; B) salificando con acido metansolfonico i  
10 gruppi amminici del prepolimero C); estendendo il poliisocianato cationico così ottenuto con acqua o con ammine.
2. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la rivendicazione 1. in cui nello stadio A), il rapporto molare tra  
15 diisocianati alifatici e la somma di macroglicole lineare e ammina alifatica terziaria è compreso tra 1,2 e 2,2.
3. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la rivendicazione 2. in cui i diisocianati organici sono scelti tra 4,4'-  
20 dicicloesil-metan-diisocianato, 1-isocianato,3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilcicloesano (o isoforondiisocianato), esametilendiisocianato e loro miscele.
4. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la rivendicazione 3. in cui l'ammina alifatica terziaria avente due  
25 gruppi idrossilici reattivi nei confronti del gruppo -NCO è preferibilmente 3-(diethylamino)-1,2-propandiolo, o un'alchil dietanolammina.

5. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la rivendicazione 4. in cui l'alchildietanolamina è scelta tra metil-, etil-, isopropil-, n-butil-, t-butil-, cicloesil-, n-esil-dietanolamina e loro miscele.
- 5 6. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la rivendicazione 4. in cui il macroglicole è poliadipato da 1,4 butandiolo e glicole etilenico, poliadipato da 1,6 esandiolo e neopentilglicole, o poliadipato ftalato da 1,6 esandiolo.
7. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la  
10 rivendicazione 4. in cui il macroglicole è politetraidrofurano.
8. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui la salificazione dello stadio B) avviene mediante aggiunta di acido metansolfonico in quantità molare compresa tra 60% e 120%  
15 sulle moli di ammina terziaria.
9. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo la rivendicazione 8. in cui l'estensione del poliisocianato cationico ottenuto alla fine dello stadio B) avviene mediante reazione con acqua a una temperatura compresa tra 20°C e i 60°C.
- 20 10. Dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il contenuto di poliuretani è compreso tra il 20 e il 35% in peso.
11. Composizioni cosmetiche comprendenti una dispersione  
25 acquosa di poliuretani cationici filmanti secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1. a 10.

24 APR. 2008

12. Utilizzo delle dispersioni acquose di poliuretani cationici filmanti secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1. a 10. nella preparazione di composizioni cosmetiche, nella rifinizione del cuoio, nell'incollaggio e nel finissaggio tessile, nel coating della carta, del legno e della plastica, come antiinfeltrenti per lana.

Albizzate, 16/04/2008



(Lamberti SpA – Giaroni Paola)

