

(11) Número de Publicação: **PT 2488537 E**

(51) Classificação Internacional:
C07F 7/18 (2015.01) **A61K 31/216** (2015.01)
C08G 77/38 (2015.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2010.10.14	(73) Titular(es): INTERQUIM, S.A. JOAN BUSCALLÁ, 10 08173 SANT CUGAT DEL VALLÉS, BARCELONA ES
(30) Prioridade(s): 2009.10.15 EP 09173122	
(43) Data de publicação do pedido: 2012.08.22	(72) Inventor(es):
(45) Data e BPI da concessão: 2015.07.15 215/2015	ADAYA GALLARDO SÁNCHEZ ES SANTIAGO NONELL MARRUGAT ES FRANCISCO MARQUILLAS OLONDRIZ ES JOAN SALLARES ES RICARDO MIRALLES BACETE ES
	(74) Mandatário: MANUEL BASTOS MONIZ PEREIRA RUA DOS BACALHOEIROS, 4 1100-070 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **COMPOSTOS DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZÓICO POLIMÉRICO SILILO, USOS E COMPOSIÇÕES DOS MESMOS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A POLÍMEROS DE ORGANO-SILÍCIO CONTENDO ÉSTERES DE ÁCIDO BENZÓICO NA FORMA DE PARTÍCULAS, AO PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO COSMÉTICAS OU DERMATOLÓGICAS QUE OS CONTÊM, BEM COMO À SUA UTILIZAÇÃO PARA A PROTEÇÃO DE UM CORPO HUMANO OU DE ANIMAL VIVO CONTRA AS RADIAÇÕES UV.

DESCRIÇÃO

**COMPOSTOS DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZÓICO POLIMÉRICO SILILO,
USOS E COMPOSIÇÕES DOS MESMOS**

CAMPO TÉCNICO

Essa invenção é direcionada a polímeros de organossilício contendo ésteres de ácido benzoico na forma de partículas para uso em preparações tópicas para prover proteção contra luz solar ou outra radiação.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Há uma necessidade constantemente crescente de agentes de proteção solar em uma população que está exposta a uma quantidade crescente de luz solar prejudicial. O prejuízo pode ser imediato ou a longo prazo, com efeitos variando desde queimadura solar, erupções e danos às células e tecidos até enrugamento precoce e cancro de pele. Nesse sentido, muitas substâncias químicas de proteção solar foram desenvolvidas no passado para proteção contra o efeito prejudicial dos raios UV-A e/ou UV-B ou até mesmo de raios mais curtos. Essas substâncias químicas são geralmente incorporadas tanto isoladamente quanto em combinação entre si em preparações cosméticas ou farmacêuticas, que são amplamente conhecidas e utilizadas.

A maioria dos filtros UV utilizados em composições de proteção solar é compostos monoméricos possuindo o risco inerente de que tais compostos possam penetrar a barreira da pele, que é um efeito altamente indesejável. Desse modo, as principais desvantagens derivadas do uso de protetores solares comuns são reações adversas compreendendo problemas cutâneos, tais como reações de contacto alérgicas, reações de foto contacto, e ressecamento ou endurecimento da pele.

Irritação subjetiva associada à queimadura ou ardor sem eritema objetivo é a reclamação de sensibilidade mais comum para protetores solares. Essa irritação é mais frequentemente observada na área dos olhos. No entanto, a dermatite de contacto irritativa objetiva é um efeito colateral mais comum. Indivíduos com condições eczematosas preexistentes têm uma predisposição significativa para sensibilização associada a sua barreira cutânea ímpar. Adicionalmente, certos antibióticos, pílulas anticoncepcionais, diuréticos, anti-histamínicos e antidepressivos estão entre as drogas comumente utilizadas que podem aumentar a sensibilidade aos raios solares. Além disso, alguns desses problemas cutâneos são induzidos por produtos de degradação dos protetores solares formados com a exposição à luz solar.

Tentativas foram realizadas para resolver o risco de penetração da pele por encapsulamento de pelo menos um tipo de filtro UV que está presente em uma formulação de proteção solar. Por exemplo, filtros UV à base de polisiloxanos que podem ser lineares ou cíclicos foram descritos em W093/04665, W094/06404, EP538431, EP392883 e EP358584. Com esses polisiloxanos, o risco de penetração da pele é menor, mas, às vezes, é difícil incorporar os polisiloxanos em composições de proteção solar devido a problemas de incompatibilidade. O pedido de patente W02005/053631 refere-se às microcápsulas com atividade de filtro UV, em que pelo menos um tipo de cromóforo reticulável com atividade de 10 filtro UV-A e/ou UV-B e/ou UV-C, e opcionalmente pelo menos um tipo de monómero reticulável que não tenha atividade de filtro UV-A e/ou UV-B e/ou UVC, são submetidos a uma reação de reticulação na ausência de cromóforos não reticuláveis com atividade de filtro UV-A e/ou UV-B e/ou UV-C. A invenção

também se refere a composições de proteção solar compreendendo as referidas microcápsulas.

O estado da técnica também descreve alguns absorventes UV na forma de partículas. Nesse sentido, o pedido de patente WO2005/120440 refere-se a partículas compreendendo uma rede inorgânica e compostos orgânicos covalentemente ligados à rede através de um grupo de espaçador, caracterizado pelo facto de que os compostos orgânicos estão presentes no interior das partículas e também opcionalmente na superfície das partículas. A invenção também se refere a formulações e composições compreendendo as referidas partículas.

O pedido de patente WO2009/101016 e Walenzyk, T. et al., International Journal of Cosmetic Science (2005), 27(3), 177-189, refere-se a partículas que podem ser obtidas pela reação de nanopartículas inorgânicas com moléculas orgânicas contendo grupos funcionais, e uso das mesmas como absorventes UV em aplicações cosméticas ou dermatológicas.

Alguns compostos de éster de ácido benzoico foram descobertos e descritos em WO2006100225, bem como seus usos como precursores fotoquímicos de absorventes ultravioleta, processos, cosméticos ou composições farmacêuticas, composições de cuidado pessoal, e composições industriais relacionadas com os mesmos. Alguns precursores de agentes de proteção ultravioleta funcionalizados com silano também foram descritos em US4328346. Esses compostos passam por uma transformação fotoquímica na presença de luz solar que aumenta sua capacidade de proteção UV. No entanto, ainda é desejável o desenvolvimento de novos compostos de proteção solar com pureza alta, um baixo risco de efeitos colaterais, maior foto estabilidade e maior persistência na pele.

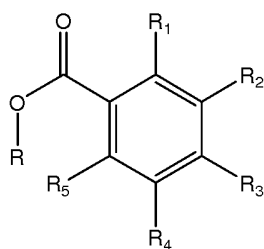
BREVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção descreve compostos de éster 5 de ácido benzoico poliméricos de silano úteis como agentes de fotoproteção progressiva contra radiação UV. Uma vantagem conferida por esses compostos sobre aqueles descritos no estado da técnica é a de que exibem uma forma de micro- ou nanopartícula, em que as partículas, além de serem homogêneas e esféricas ou 10 quase esféricas, possuem a propriedade física relevante de serem essencialmente herméticas. O hermetismo evita a liberação dos compostos de éster de ácido benzoico e seus produtos de foto transformação. Como tal, são dotadas de um perfil mais seguro tanto para o utilizador do protetor solar quanto para o ambiente.

Os polímeros da presente invenção também mostram uma proteção UV progressiva dependente do tempo de exposição ao sol e do grau da radiação solar. Desse modo, composições contendo tais compostos constituem um método mais seguro para tomar banhos de sol que os produtos de proteção solar convencionais, uma vez que a proteção aumenta com o tempo de exposição solar e a intensidade da radiação.

Os polímeros da invenção exibem propriedades de absorção ultravioleta per se e são suscetíveis a serem convertidos fotoquimicamente *in situ* em outro composto de proteção com uma proteção UV maior.

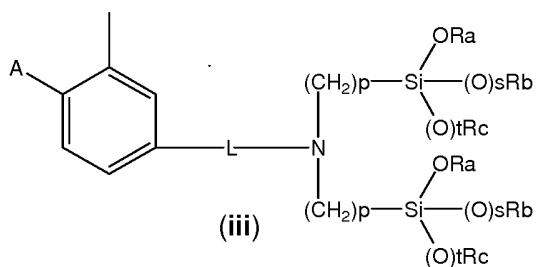
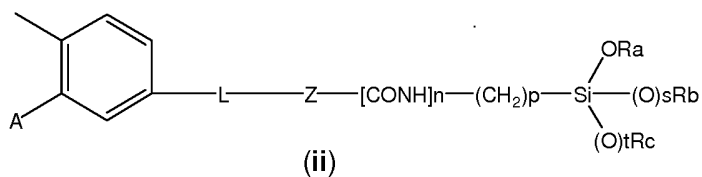
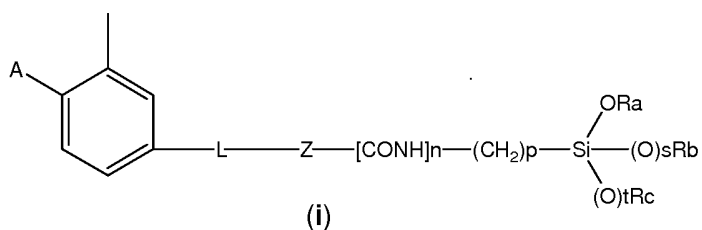
Em um primeiro aspeto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício, que compreende a reação de um monómero de fórmula (I):

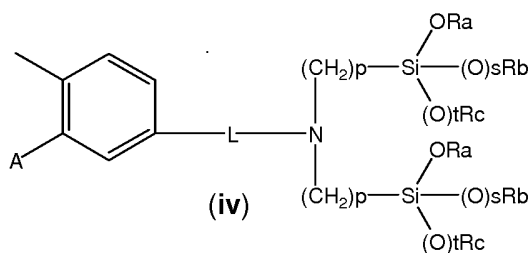


(I)

em que:

R é selecionado do grupo que consiste em (i), (ii), (iii) e (iv):





em que:

R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo que consiste em H, alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada, cicloalquila (C_3-C_6), OR_6 , NH_2 , NHR_7 , NR_8R_9 , $COOH$, $COOR_{10}$, $CONH_2$, $CONHR_{11}$, $CONR_{12}R_{13}$, SO_2NH_2 , SO_2NHR_{14} , e $SO_2NR_{15}R_{16}$

R_6 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_7 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_8 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_9 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6); ou R_8 e R_9 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_{10} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{11} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R12 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R13 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R12 e R13 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R14 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila 5 (C₃-C₆);

R15 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R16 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R15 e

R16 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

A é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆), OR'₁, NH₂, NHR'₂ ou NR'₃R'₄;

L é uma ligação simples, -CH₂- ou -CH₂-CH(RL)-Z é NH ou O;

Ra é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

Rb é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

Rc é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

Re, Rf e Rg são independentemente uma alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

w₁ e w₂ são independentemente 0 ou 1,

em uma mistura alcanol/água.

Em um segundo aspeto, a presente invenção refere-se a um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício obténível por um processo conforme definido acima, caracterizado pelo fato de que exhibe uma forma de micro- ou nanopartícula.

Em um terceiro aspeto, a presente invenção refere-se ao uso de um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício conforme definido acima, na preparação de um cosmético ou composição dermatológica para proteção de um corpo vivo humano ou animal contra radiação UV.

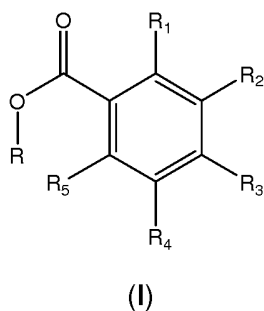
Em um quarto aspeto, a presente invenção refere-se ao uso de um polímero de fotoproteção conforme definido acima como precursor fotoquímico de absorventes UV.

Em um quinto aspeto, a presente invenção refere-se a um polímero de fotoproteção conforme definido acima, na preparação de um cosmético ou composição dermatológica para ser aplicada em corpo vivo humano ou animal, caracterizado por uma proteção UV progressiva dependente do tempo de exposição ao sol e do grau da radiação solar.

Em um sexto aspeto, a presente invenção refere-se a um polímero de fotoproteção conforme definido acima, seu uso para proteção de um corpo vivo humano ou animal contra a radiação UV.

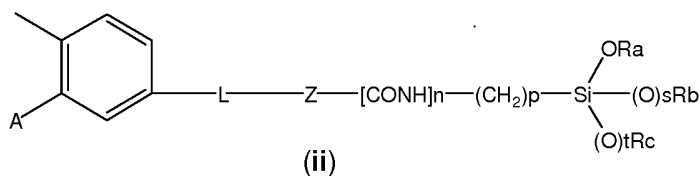
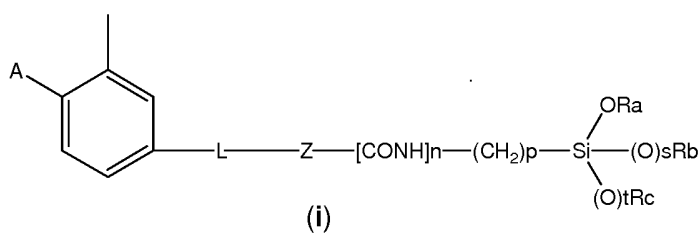
Em um sétimo aspeto, a presente invenção refere-se a um cosmético ou composição dermatológica compreendendo um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício conforme definido acima.

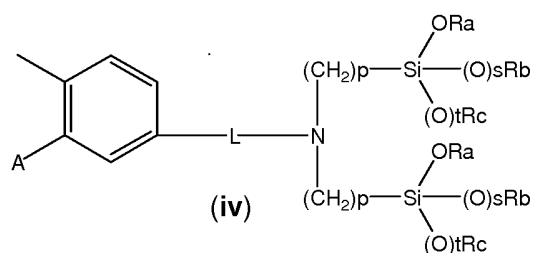
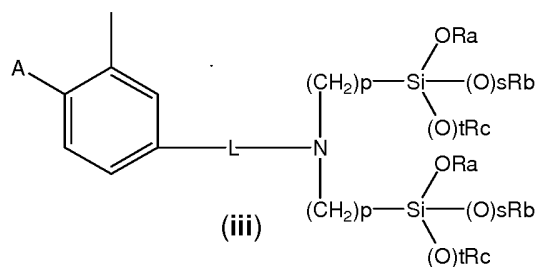
Em um oitavo aspeto, a presente invenção refere-se a um monómero de fórmula (I):



em que:

R é selecionado do grupo que consiste em (i), (ii), (iii) e (iv):





R₁, R₂, R₃, R₄ e R₅ são independentemente selecionados do grupo que consiste em H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆), OR₆, NH₂, NHR₇, NR₈R₉, COOH, COOR₁₀, CONH₂, CONHR₁₁, CONR₁₂R₁₃, SO₂NH₂, SO₂NHR₁₄, and SO₂NR₁₅R₁₆

R₆ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R₇ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R₈ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R₉ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R₈ e R₉ tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R10 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R11 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R12 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R13 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R12 e R13 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R14 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R15 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R16 é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R15 e R16 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

A é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆), OR'₁, NH₂, NHR'₂ ou NR'₃R'₄;

L é uma ligação simples, -CH₂- ou -CH₂-CH(R_L)- Z é NH ou O;

Ra é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

Rb é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R_c é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R'₁ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₂ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₃ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₄ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R'₃ e R'₄ tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_L é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

n é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

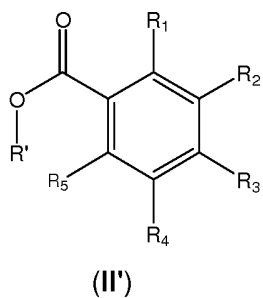
p é um número inteiro selecionado dentre 2, 3 e 4;

s é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

t é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

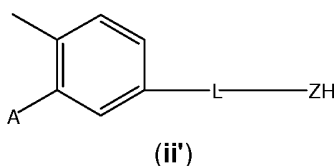
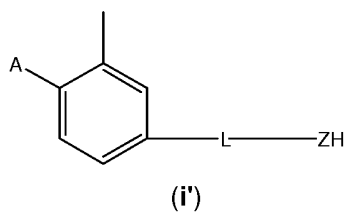
ou formas enantioméricas, ou sais cosmeticamente ou dermatologicamente aceitáveis das mesmas, com a condição de que, quando R é (i), então A, L, Z, n, p, s, t e R₁-R₅ não podem ser, ao mesmo tempo, H, ligação simples, 0, 0, 3, 1, 1 e todos 5 H, respetivamente.

Em um nono aspeto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um monómero de fórmula (I) conforme definido acima quando R é um grupo (i) ou (ii), que compreende a reação de um composto de fórmula (II'):



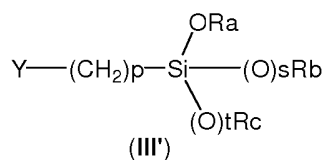
em que:

R' é um grupo (i') ou (ii'):



e R1-R5, A, L e Z são conforme definidos acima,

com um composto de fórmula (III') em que:

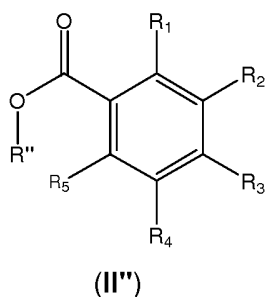


Em que

Y é seleccionado do grupo que consiste em Cl, Br, I e O=C=N, e p, s, t, Ra, Rb e Rc são conforme definidos acima,

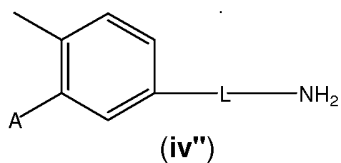
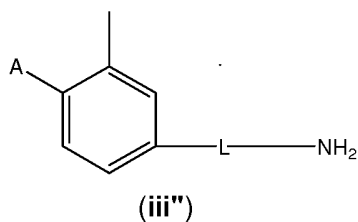
em que a proporção molar (II') para (III') está na faixa de 1:1 a 1:2.

Em um décimo aspeto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um monómero de fórmula (I) conforme definido acima, quando R é um grupo (iii) ou (iv), que compreende a reação de um composto de fórmula (II''):



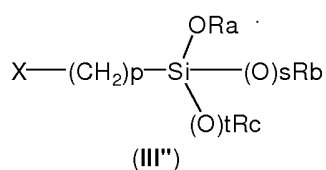
em que:

R'' é um grupo (iii'') ou (iv''):



e R₁-R₅, A e L são conforme definidos acima,

com um composto de fórmula (III''):



em que:

X é selecionado do grupo que consiste em Cl, Br e I;

p, s, t, Ra, Rb e Rc são conforme definidos acima,

e a proporção molar (II'') para (III'') sendo 1:4.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

Figura 1 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 3-(3-(trietoxisilil)propoxi)fenila;

Figura 2 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila;

Figura 3 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propilamino)fenila;

Figura 4 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 3-(bis(3-(trietoxisilil)propil)aminofenila);

Figura 5 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 3-(3-(3-trietoxisilil)propil)ureído)fenila;

Figura 6 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propoxi)metil)fenila;

Figura 7 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)metil)fenila;

Figura 8 mostra o espectro UV-Vis de partículas de 5 benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propoxi)fenila;

Figura 9 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila;

Figura 10 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 4-(3-(10 (trietoxisilil)propilamino)fenila;

Figura 11 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 4-(bis(3-(trietoxisilil)propilamino)fenila; e

Figura 12 mostra o espectro UV-Vis de partículas de benzoato de 4-(3-(3-(trietoxisilil)propil)ureído)fenila.

Em todas as figuras, o eixo das ordenadas representa a absorvência e o eixo das abscissas representa o comprimento de onda em nm. Os desenhos pequenos nas figuras representam as medições cinéticas de absorvência a 340nm.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

No contexto da presente invenção, os seguintes termos possuem o significado detalhado abaixo.

“Alquila C₁-C₆” refere-se a um radical de cadeia linear ou ramificada consistindo em 1 a 6 carbonos, não contendo insaturação e que está anexado ao resto da molécula por uma ligação simples, por exemplo, metil, etil, 1-propil, 2-propil, 1-butil, t-butil, 1-pentil, etc. Radicais alquila podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes tais como aril, halo, hidróxi, alcóxi, carbóxi, ciano, carbonil, acil, amino, nitro, mercapto, alquiltio, etc., providos de modo a não afetarem o processo de polimerização.

“Alquenila C₂-C₆” refere-se a um radical alquila conforme definido acima consistindo em 2 a 6 átomos de carbono e possuindo uma ou mais ligações insaturadas.

"Cicloalquila C₃-C₆" refere-se a um radical monocíclico com 3 a 6 membros estável que é saturado ou parcialmente saturado, e que consiste apenas em átomos de carbono ou azoto, tais como ciclo-hexil ou adamantil. Radicais 35 cicloalquila podem ser opcionalmente substituídos por um ou mais substituintes, tais como alquila, halo, hidróxi, amino, ciano, nitro, alcóxi, carbóxi, etc., providos de modo que não afetem o processo de polimerização.

O termo "alcanol" refere-se a um radical de cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada possuindo 1 a 6 átomos de carbono e contendo um grupo hidroxila.

O termo "sais cosmeticamente ou dermatologicamente 5 aceitáveis" no contexto desta invenção deve ser compreendido como qualquer sal que é tolerado fisiologicamente (normalmente significando que não é tóxico, particularmente, como um resultado do contra-íão) quando aplicado ou utilizado, particularmente, em humanos e/ou mamíferos. Exemplos desses sais incluem 10 sais de adição ácida ou sais de adição alcali. Sais de adição ácida incluem sais de adição ácida minerais tais como, por exemplo, cloridrato, bromidrato, iodidrato, sulfato, nitrato, fosfato e sais de adição ácida orgânicos tais como, por exemplo, acetato, maleato, fumarato, citrato, oxalato, succinato, tartarato, malato, mandelato, metanossulfonato e p-toluenossulfonato. Exemplos de sais de adição alcali incluem sais inorgânicos tais como, por exemplo, sais de sódio, potássio, cálcio, amónio, magnésio, alumínio e lítio, e sais alcali orgânicos tais como, por exemplo, etilenodiamina, etanolamina, N, N-dialquilenetanolamina, trietanolamina, glucamina e sais de aminoácidos básicos.

Em um primeiro aspeto, a presente invenção refere-se a um processo (processo 1, daqui em diante) para a preparação de

um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício, que compreende a reação de um monómero de fórmula (I), conforme definido acima, com um composto de fórmula (IV), conforme definido acima, em uma mistura alcanol/água.

Em uma modalidade preferencial, o monómero de fórmula (I) utilizado no processo 1 da invenção, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são H e p é 3.

Em outra modalidade preferencial, no monómero de fórmula (I) utilizado no processo 1 da invenção, R é (i) ou (ii); R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear. Ainda mais preferencialmente, R é (i) ou (ii); R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são H; p é 3; R_a é uma alquila 30 (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear.

Em outra modalidade preferencial, no monómero de fórmula (I) utilizado no processo 1 da invenção, R é (iii) ou (iv), R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear. Ainda mais preferencialmente, R é (iii) ou (iv); R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são H; p é 3; R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear.

Em outra modalidade preferencial, o monómero de fórmula (I) utilizado no processo 1 da invenção é selecionado a partir do grupo que consiste em:

benzoato de 3-(3-(trietoxissilil)propoxi)fenila;

benzoato de 3-(3-trietoxissilil)propil-carbamoil-oxi)fenila;

benzoato de 3-(3-trietoxissilil)5 propilamino)fenila;

benzoato de 3-(bis(3-(trietoxisilil)propil)amino)fenila;

benzoato de 3-(3-(3-trietoxisilil)propil)ureído)fenila;

benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propoxi)metil)fenila;

benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)metil)fenila;

benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propoxi)fenila;

benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila;

benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propilamino)fenila;

benzoato de 4-(bis(3-(trietoxisilil)propil)amino)fenila; e

benzoato de 4-(3-(3-(trietoxisilil)propil)ureído)fenila.

Em uma modalidade particular da invenção, o processo 1 é executado na presença de um composto básico contendo azoto selecionado do grupo que consiste em amônia, monoalquilamina, dialquilamina, trialquilamina, monoalcanolamina, dialcanolamina e trialcanolamina. Ambos os grupos alquila e alcanol são lineares ou ramificados, possuindo de 1 a 6 átomos de carbono. Preferencialmente, o composto básico contendo azoto é amônia.

Em um segundo aspeto, a presente invenção refere-se a um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício obtenível pelo processo 1 da invenção.

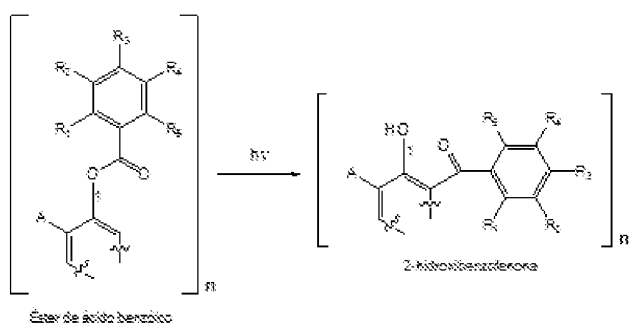
Os polímeros de fotoproteção da presente invenção obteníveis como mostrado nesta especificação exibem uma forma de micro-

ou nanopartícula. Além disso, tais partículas têm forma homogênea e esférica ou quase esférica e são essencialmente herméticas.

No contexto da presente invenção, pelo termo “forma de micro- ou nanopartícula”, entende-se partículas possuindo um tamanho médio menor que 100 micrones. Geralmente, as referidas partículas possuem um tamanho médio na faixa de 10nm a 10 micrones, preferencialmente de 100 a 1500nm.

A preparação das partículas pelo processo 1 da invenção tem a vantagem de que o produto pode ser obtido na forma de uma suspensão contendo cerca de 1 a 25% de sólidos consistindo em partículas esféricas ou quase esféricas herméticas, que podem ser diretamente utilizadas em cosmético ou composições dermatológicas da presente invenção. Conforme mencionado anteriormente, o hermetismo é uma propriedade física relevante dos polímeros da invenção, uma vez que a liberação de ésteres de ácido benzoico ou de seus produtos de foto transformação é minimizada.

A atividade de fotoproteção é devida à conversão *in situ* em polímeros de 2-hidroxibenzofenona de proteção solar através de um rearranjo de foto-Fries do fragmento de éster de ácido benzoico em um fragmento de 2-5 hidroxibenzofenona conforme mostrado no Esquema 1 para propósitos de ilustração:



em que R_1 - R_5 e A são conforme definidos acima, e n é o número de unidades 15 monoméricas constituindo o polímero.

Esses polímeros de fotoproteção mostram uma proteção UV progressiva dependendo do tempo de exposição ao sol e da dose de radiação solar absorvida pelo polímero. Essa propriedade de proteção UV progressiva é evidenciada em sua capacidade de proteção UVA e UVB. A extensão do rearranjo de foto-Fries é indicativa da quantidade de radiação UVB recebida.

Conseqüentemente, as composições contendo esses polímeros de fotoproteção proveem um método mais seguro para tomar banhos de sol que os produtos de proteção solar convencionais, uma vez que a proteção aumenta com o tempo de exposição ao sol e a dose de radiação.

Portanto, em outro aspeto, a presente invenção refere-se ao uso de um polímero de fotoproteção conforme definido acima na preparação de um cosmético ou composição dermatológica para proteção de um corpo vivo humano ou animal contra radiação UV.

Em outro aspeto, a presente invenção refere-se ao uso de um polímero de fotoproteção conforme definido acima como precursores fotoquímicos de absorventes UV.

Em outro aspeto, a presente invenção refere-se ao uso de um polímero de fotoproteção conforme definido acima na preparação de um cosmético ou composição dermatológica para ser aplicado em corpo vivo humano ou animal, caracterizado por uma proteção UV progressiva dependendo do tempo de exposição ao sol e do grau de radiação solar.

Em outro aspeto, a presente invenção refere-se a um polímero de fotoproteção conforme definido acima para uso na proteção de um corpo vivo humano ou animal contra radiação UV.

Outro aspeto da invenção refere-se a um cosmético ou composição dermatológica compreendendo um polímero de fotoproteção 5 progressiva de organossilício conforme definido acima ou uma mistura do mesmo.

A presente invenção também se refere a um cosmético ou composição dermatológica conforme mencionado anteriormente compreendendo uma quantidade efetiva de um polímero conforme definido acima, ou uma mistura do mesmo, suscetível a ser convertido fotoquimicamente *in situ* em um composto de proteção solar com capacidade de proteção UV aumentada.

Em uma modalidade particular da invenção, o conteúdo dos polímeros de fotoproteção no cosmético ou composição dermatológica está na faixa de 0.1% a 40% em peso, com base no peso total da composição. Preferencialmente, a quantidade cai na faixa de 0.05 a 25% em peso, mais preferencialmente cai em 0.1 e 15% em peso.

O cosmético ou composição dermatológica da invenção pode também conter pelo menos um composto de proteção solar orgânico adicional para filtrar raios UVB ou UVA. Em uma modalidade preferencial, o referido composto de proteção solar adicional é selecionado dentre avobenzona, 2-etil-

hexil-pmetoxicinamato, oxibenzona, ácido octildimetil p-aminobenzoico, dioxibenzona, etil-4-[bis(hidroxiopropil)]aminobenzoato, 2-etil-hexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2-etil-hexil-salicilato, p-aminobenzoato de glicerila, 3,3,5-trimetilciclo-hexil-salicilato, antranilato de metila, ácido p-dimetilaminobenzoico, 2-etil-hexil p²⁵ dimetilaminobenzoato, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfônico, ácido 2-pdimetilaminofenil-5-sulfônio-benzoxazoico, sulisobenzona, hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil) benzoato, 2-(4-metilbenzilideno)-cânfora, e 4-isopropildibenzoilmetano.

Além disso, a composição da invenção pode adicionalmente conter adjuvantes e aditivos usuais, tais como conservantes, antioxidantes, substâncias graxas, óleo, água, solventes orgânicos, silicones, espessantes, amaciadores, emulsificantes, agentes antiespumante, emolientes, fragrâncias, surfatantes, preenchantes, agentes sequestrantes, polímeros aniônicos, catiónicos, não iônicos ou anfotéricos ou misturas dos mesmos, agentes acidificantes ou basificantes propulsores, tinturas, corantes, pigmentos, nano-pigmentos ou qualquer outro ingrediente geralmente formulado na cosmética, particularmente aqueles para produção de composições de proteção solar.

As quantidades necessárias dos adjuvantes e aditivos dermatológicos e cosméticos podem, com base no produto desejado, facilmente ser escolhidas por um artesão versado neste campo e serão ilustradas nos 5 exemplos, sem estarem limitadas aos mesmos. Em uma modalidade preferencial da invenção, o conteúdo de adjuvantes e/ou aditivos no cosmético ou composição dermatológica está na faixa de 0.01% e 40% em peso, com base no peso total da composição. Preferencialmente, essa quantidade cai na faixa de 0.05 a

25% em peso, mais preferencialmente cai na faixa de 0.1 e 15% em peso.

Em outra modalidade particular, o cosmético ou composição dermatológica da invenção compreende um polímero de acordo com o segundo aspecto da invenção ou uma mistura do mesmo, caracterizado pelo fato de que o conteúdo dos polímeros está na faixa de 0.01% a 40% em peso, com base no peso total da composição, preferencialmente de 0.05% a 25% e mais preferencialmente de 0.01% a 15%, e um composto de proteção solar, que é selecionado a partir de avobenzona, 2-etil-hexil-p-metoxicinamato, oxibenzona, ácido octildimetil paminobenzoico, dioxibenzona, etil-4-[bis(hidroxiopropil)]aminobenzoato, 2-etil-hexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2-etil-hexil-salicilato, p-aminobenzoato de glicerila, 20 3,3,5-trimetilciclo-hexil-salicilato, antranilato de metila, ácido p-dimetilaminobenzoico, 2-etil-hexil p-dimetilaminobenzoato, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfônico, ácido 2-p-dimetilaminofenil-5-sulfônio-benzoxazoico, sulisobenzona, hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxi-benzoil) benzoato, 2-(4-metilbenzilideno)-cânfora, e 4-isopropildibenzoilmetano, o conteúdo de composto de proteção solar na faixa de 0.01% a 40% em peso, com base no peso total da composição, preferencialmente de 0.05% a 25% e mais preferencialmente de 0.01% a 15% para ser aplicado em corpo vivo humano ou animal.

O cosmético ou composição dermatológica da invenção pode, particularmente, ser provido na forma de cremes, unguentos, leites, suspensões, 30 pós, óleos, loções, géis, bastões, espumas, emulsões, dispersões, pulverizadores, aerossóis, batons, bases, maquilhagem, pós soltos ou compactos, blushes para olhos, sombra para olhos, rímeis, vernizes de unha,

esmaltes de unha e composições para tingir não permanentes para o cabelo.

Em outro aspeto, a presente invenção refere-se a um monómero de fórmula (I) de acordo com o oitavo aspeto da invenção.

Em uma modalidade preferencial, a presente invenção refere-se a um monómero de fórmula (I) em que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são H e p é 3.

Em outra modalidade preferencial, a presente invenção refere-se a um monómero de fórmula (I) em que R é (i) ou (ii); R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear. Ainda mais preferencialmente, R é (i) ou (ii); R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são H; p é 3; R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear.

Em outra modalidade preferencial, a presente invenção refere-se a um monómero de fórmula (I) em que R é (iii) ou (iv), R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear. Ainda mais preferencialmente, R é (iii) ou (iv); R_1 , R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são H; p é 3; R_a é uma alquila (C_1-C_6) linear; R_b é uma alquila (C_1-C_6) linear; e R_c é uma alquila (C_1-C_6) linear.

Em outra modalidade preferencial, o monómero de fórmula (I) é selecionado a partir do grupo que consiste em:

benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila;

benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propilamino)fenila;

benzoato de 3-(bis(3-(trietoxisilil)propil)amino)fenila;

benzoato de 3-(3-(3-trietoxisisilil)propil)ureído)fenila;

benzoato de 4-((3-(trietoxisisilil)propoxi)metil)fenila;

benzoato de 4-((3-(trietoxisisilil)propil-carbamoil-oxi)metil)fenila;

benzoato de 4-(3-(trietoxisisilil)propoxi)fenila;

benzoato de 4-(3-(trietoxisisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila;

benzoato de 4-(3-(trietoxisisilil)propilamino)fenila;

benzoato de 4-(bis(3-(trietoxisisilil)propil)amino)fenila; e

benzoato de 4-(3-(3-(trietoxisisilil)propil)ureído)fenila.

Em outro aspeto, a presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um monómero de fórmula (I) conforme definido quando R é um grupo (i) ou (ii), que compreende a reação de um composto de fórmula (II') com um composto de fórmula (III') de acordo com o nono aspeto da invenção.

A presente invenção também se refere a um processo para a preparação de um monómero de fórmula (I) conforme definido acima, quando R é um grupo (iii) ou (iv), que compreende a reação de um composto de fórmula (II'') com um composto de fórmula (III'') de acordo com o décimo aspeto da invenção.

Compostos de (II'), (III'), (II'') e (III'') são preparados a partir de reagentes iniciais comercialmente disponíveis através de métodos convencionais conhecidos da química orgânica conforme descrito nos exemplos providos na presente especificação.

Sais dos monómeros cosmeticamente e dermatologicamente aceitáveis de fórmula (I) são sintetizados a partir do composto de origem que contém uma porção básica ou ácida através de métodos químicos convencionais. 5 Em geral, tais sais são, por exemplo, preparados pela reação de formas ácidas ou básicas livres desses compostos com uma quantidade estequiométrica da base ou do ácido apropriado em água ou em um solvente orgânico ou em uma mistura dos dois. Em geral, meios não-aquosos como éter, acetato de etila, etanol, 10 isopropanol ou acetonitrila são preferenciais.

Os exemplos a seguir são providos para ilustrar adicionalmente certas modalidades da invenção e não podem ser considerados como restringindo o escopo da invenção em qualquer forma.

Exemplos

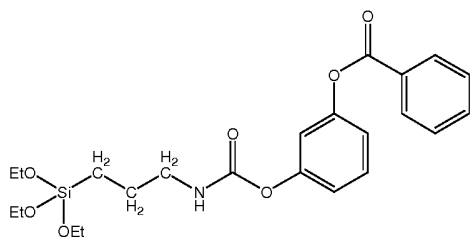
Conforme utilizado aqui, os termos "Ingrediente ativo" e "Ingrediente ativo 1" referem-se a qualquer composto polimérico descrito nos exemplos 12-23.

Conforme utilizado aqui, os termos "Ingrediente ativo 2" e "Ingrediente ativo 3" referem-se a qualquer composto de proteção solar comumente aceitável.

Exemplos não limitadores de tais compostos são avobenzona, 2-etil-hexil-p20 metoxicinamato, oxibenzona, ácido octildimetil p-aminobenzoico, dioxibenzona, etil-4-[bis(hidroxiopropil)]aminobenzoato, 2-etil-hexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2-etil-hexil-salicilato, p-aminobenzoato de glicerila, 3,3,5-trimetilciclo-hexil-salicilato, antranilato de metila, ácido p-dimetilamino-benzoico, 2-etil-hexil pdimetilaminobenzoato, ácido 2-fenilbenzimidazol-5-sulfônico, ácido 2-p25

dimetilaminofenil-5-sulfônio-benzoxazoico, sulisobenzona, hexil 2-(4-dietilamino-2-hidroxibenzoil) benzoato, 2-(4-metilbenzilideno)-cânfora, e 4- isopropildibenzoilmetano e similares.

Exemplo 1: Benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila



Monobenzoato de resorcinol (866 mg, 4.043 mmol), trietilamina (0.56 ml, 4.043 mmol) e trietoxi(3-isocianatopropil)silano (1 ml, 4.043 mmol) foram dissolvidos em 25ml de clorofórmio. A solução foi refluxada por 12 horas, resfriada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O bruto obtido foi lavado com pentano, de modo a disponibilizar (4.041 mmol, rendimento = 99%) de um óleo amarelado correspondente ao composto do título (pureza de HPLC (Cromatografia líquida de alta eficiência) = 99%).

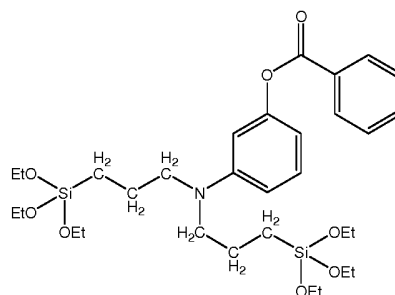
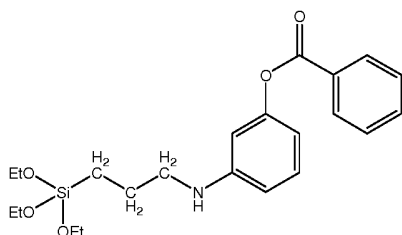
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.19 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.63 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.50 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.25 ppm (t, 1 H_{Ar}), 6.75 ppm (m, 3 H_{Ar}), 5.81 ppm (s, 1H, NH), 3.84 ppm (q, 3 x 2H, O- CH_2 - CH_3), 3.29 ppm (t, 2H, HN- CH_2 - CH_2), 1.73 ppm (q_u , 2H, CH_2), 1.22 ppm (t, 3 x 3H, O- CH_2 - CH_3), 0.67 ppm (q_u , 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.32, 156.82, 151.76, 133.66, 130.18, 130.09, 129.40, 128.57, 113.66, 113.21, 109.35, 70.08, 58.50, 45.36, 25.07, 18.24, 7.53

IR (película fundida): 3454.20, 2974.41, 2270.78, 1712.94, 1507.50, 1081.26

Exemplo 2: Benzoato de 3-(3-(trietoxisilil)propilamino)fenila e

Exemplo 3: Benzoato de 3-(bis(3-(trietoxisilil)propil)amino)fenila



a) Preparação de benzoato de 3-nitrofenila

3-Nitrofenol (1.716 g, 12.346 mmol) e trietilamina (1.6 ml, 12.346 mmol) foram dissolvidos em 50ml de diclorometano. A solução foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. Cloreto de benzoíla (1.43 ml, 12.346 mmol) foi adicionado gota a gota e a solução resultante foi agitada à temperatura ambiente até a conversão completa, conforme determinado por cromatografia de camada fina. Água gaseificada (20 ml) foi adicionada três vezes. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio, filtrada e o solvente foi removido sob pressão reduzida, desse modo, disponibilizando 2.7080 g de um sólido branco correspondente a benzoato de 3-nitrofenila (11.144 mmol, rendimento = 90%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.21 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 8.16 ppm (m, 2 H_{Ar}), 7.68 ppm (tt, 1 H_{Ar}), 7.61 ppm (m, 2 H_{Ar}), 7.53 ppm (t, 2 H_{Ar})

b) Preparação de benzoato de 3-aminofenila

Benzoato de 3-nitrofenila (2.7080 g, 11.144 mmol) e cloridrato de estanho aquecidos a 100°C por 1 hora. Permitiu-se que o bruto de reação resfriasse à temperatura ambiente, e uma solução aquosa de carbonato de sódio foi adicionada até o pH 8. O material bruto foi extraído com diclorometano (3x50ml), sulfato de magnésio foi adicionado à fase orgânica, filtrado e o solvente foi removido sob pressão reduzida, desse modo, disponibilizando 5 2.374 g (11.143 mmol, rendimento = 100%) de benzoato de 3-aminofenila.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.19 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.63 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.50 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.18 ppm (t, 1 H_{Ar}), 6.59ppm (m, 3 H_{Ar}), 3.45 ppm (sa, 2H, NH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.15, 151.95, 147.56, 133.47, 130.12, 139.69, 128.51, 112.75, 111.59, 108.48

b) Preparação de benzoato de 3-(3-(triethoxysilil)propilamino)fenila e benzoato de 3-(bis(3-(triethoxysilil)propil)amino)fenila

Benzoato de 3-aminofenila (504 mg, 2.334 mmol), carbonato de potássio (645 mg (4.668 mmol), iodeto de potássio (1.550 g, 9.336 mmol) e (3-cloropropil)triethoxisilano (2 ml, 9.334 mmol) foram dissolvidos em 25ml de acetonitrila. A solução resultante foi refluxada por 36 horas, permitiu-se que resfriasse, foi filtrada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O bruto foi purificado por cromatografia flash (hexano/acetato de etila 8:2) para disponibilizar 456

mg (1.093 mmol, rendimento = 47%) de composto de monossilil (pureza de 20 HPLC = 90%) e 235mg (0.378 mmol, rendimento = 16%) de composto de dissilil (pureza de HPLC = 97%).

Composto de monossilil: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.19 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.63 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.50 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.18 ppm (t, 1 H_{Ar}), 6.50 ppm (tt, 2 H_{Ar}), 6.43 ppm (t, 1 H_{Ar}), 3.83 ppm (q, 3 x 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.13 ppm (t, 2H, HN- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.74 ppm (q_u, 2H, CH_2), 1.23 ppm (t, 3 x 3H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.70 ppm (q_u, 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.19, 152.29, 149.32, 133.27, 130.09, 129.98, 129.73, 128.41, 109.08, 108.00, 104.55, 60.36, 58.40, 31.57, 20.28, 14.09, 7.48

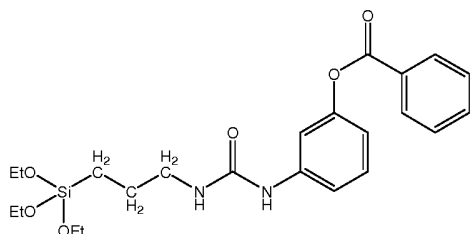
IR (CH_2Cl_2 de película): 3402.20, 2974.08, 1736.64, 1615.95, 1265.96, 1152.48, 1081.02

Composto de dissilil: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.19 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.63 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.50 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.18 ppm (t, 1 H_{Ar}), 6.50 ppm (tt, 2 H_{Ar}), 6.43 ppm (t, 1 H_{Ar}), 3.83 ppm (q, 6 x 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.13 ppm (t, 2 x 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.74 ppm (q_u, 2 x 2H, CH_2), 1.23 ppm (t, 6 x 3H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.70 ppm (q_u, 2 x 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.19, 152.16, 149.70, 133.34, 130.10, 129.87, 129.84, 128.46, 110.41, 109.79, 105.52, 60.36, 58.43, 31.57, 21.01, 14.09, 7.79

IR (CH_2Cl_2 de película): 2974.11, 1737.22, 1514.41, 1003.23, 1081.16

Exemplo 4: Benzoato de 3-(3-(3-(trietoxisilil)propil)5 ureído)fenila



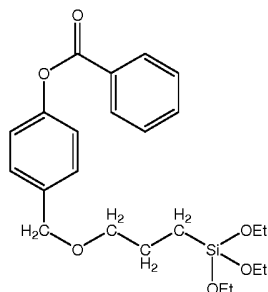
Benzoato de 3-aminofenila (862 mg, 4.043 mmol) (preparado de acordo com o Exemplo 2 a) b)), trietilamina (0.56 ml, 4.043 mmol) e trietoxi (3-isocianatopropil)silano (1 ml, 4.043 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de 1,1,1-tricloroetano. A solução resultante foi refluxada por 12 horas, permitiu-se que resfriasse e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O bruto obtido foi lavado com pentano, filtrado e lavado novamente com 10 ml de pentano, desse modo, disponibilizando 1.334 g (2.899 mmol, rendimento = 72%) de um sólido amarelado correspondente ao composto do título (pureza de HPLC > 99.7%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.19 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.64 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.52 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.38 ppm (t, 1H, NH), 7.23 ppm (t, 1 H_{Ar}), 7.09 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 6.82 ppm (dd, 1 H_{Ar}), 5.27 ppm (t, 1H, NH), 3.80 ppm (q, 3 x 2H, O- CH_2 - CH_3), 3.17 ppm (t, 2H, HN- CH_2 - CH_2), 1.58 ppm (q_{u} , 2H, CH_2), 1.19 ppm (t, 3 x 3H, O- CH_2 - CH_3), 0.61 ppm (q_{u} , 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.49, 155.47, 151.33, 140.52, 140.42, 133.64, 130.16, 129.37, 128.53, 117.12, 115.81, 113.24, 58.44, 46.02, 42.64, 23.48, 18.27, 8.54, 7.61

IR (KBr): 3322.14, 2974.93, 1733.06, 1646.51, 1259.31, 1081.35

Exemplo 5: Benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propoxi)metil)fenila



a) Preparação de benzoato de 4-formilfenila

4-Hidroxibenzaldeído (1.080, g 8.85 mmol) e trietilamina (1.5 ml, 10.78 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de diclorometano. A solução foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente. Cloreto de benzoíla (1 ml, 8.85 mmol) foi adicionado gota a gota e a solução resultante foi agitada à temperatura ambiente por 1 hora. Uma solução aquosa saturada de carbonato de 5 sódio (20 ml) foi adicionada três vezes. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio, filtrada e o solvente foi removido sob pressão reduzida, desse modo, disponibilizando 1.8821 g (8.324 mmol, rendimento = 94%) de benzoato de 4-formilfenila.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 10.06 ppm (s, 1H, CHO), 8.20 ppm (dd, 2H_{Ar}), 7.99 ppm (td, 2H_{Ar}), 7.67 ppm (tt, 1 H_{Ar}), 7.55 ppm (tt, 2 H_{Ar}), 7.42 ppm (td, 2 H_{Ar})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 190.90, 164.47, 155.67, 134.06, 134.00, 131.25, 130.26, 128.90, 128.70, 122.52, 109.99

b) Preparação de benzoato de 4-(hidroximetil)fenila

b.1) 4-(Hidroximetil)fenol (1.087 g, 8.77 mmol) e trietilamina (1.3 ml, 8.77 mmol) foram dissolvidos em 25 ml

de diclorometano. A solução foi agitada a 0°C por 30 minutos. Cloreto de benzoíla (1 ml, 8.77 mmol) foi adicionado gota a gota e a solução resultante foi agitada a 0°C por 5 horas. Solução aquosa saturada de carbonato de sódio (20 ml) foi adicionada três vezes. A fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio, filtrada e o solvente foi removido sob pressão reduzida, desse modo, disponibilizando um sólido amarelado que, com recristalização a partir do ciclohexano proveu 1.600 g (70.16 mmol, rendimento =80%) de benzoato de 4-(hidroximetil)fenila.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.21 ppm (dd, 2H_{Ar}), 7.65 ppm (tt, 1 H_{Ar}), 7.52 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.42 ppm (d, 2 H_{Ar}), 7.19 ppm (d, 2 H_{Ar}), 4.69 ppm (s, 2H, CH₂OH)

¹³C-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 165.24, 150.33, 138.55, 133.61, 133.09, 130.18, 130.16, 129.69, 129.50, 129.45, 128.56, 128.39, 128.12, 121.90, 64.77

b.2) Benzoato de 4-formilfenila (1.8821 g, 8.234 mmol) foi dissolvido em 50 ml de etanol e a solução resultante agitada em um banho de gelo. Boroidreto de 30 sódio (1 g, 26.55 mmol) foi adicionado em porções ao longo de um período de 10 minutos. A reação foi controlada por cromatografia de camada fina. Quando a reação completou-se, 20 ml de água foram adicionados e a mistura foi agitada a 0°C por 10 minutos. O produto foi extraído com clorofórmio (3x50 ml), a fase orgânica foi secada sobre sulfato de magnésio, filtrada e o solvente foi removido 35 sob pressão reduzida, desse modo, disponibilizando 1.890 g (8.289 mmol, rendimento = 100%) de benzoato de 4-formilfenila.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 8.21 ppm (dd, 2H_{Ar}), 7.65 ppm (tt, 1 H_{Ar}), 7.52 ppm (t, 2 H_{Ar}), 7.42 ppm (d, 2 H_{Ar}), 7.19 ppm (d, 2 H_{Ar}), 4.69 ppm (s, 2H, CH₂OH)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 165.24, 150.33, 138.55, 133.61, 133.09, 130.18, 130.16, 129.69, 129.50, 129.45, 128.56, 128.39, 128.12, 121.90, 64.77

c) Preparação de (3-iodopropil)5 trietoxissilano

Iodeto de sódio (15 g, 93.325 mmol) foi dissolvido em acetona e (3-cloropropil)trietoxissilano (22 ml, 45.63 mmol) foi adicionado gota a gota. A mistura resultante foi agitada a 80°C por 48 horas em argônio. O bruto de reação foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado e o solvente foi removido sob pressão reduzida. Um líquido amarelado (28.476 g) contendo 90% de composto iodado e 10% de reagente clorado foi obtido. O referido líquido foi mantido para uso adicional sem purificação.

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 3.80 ppm (q, 3 x 2H, O- CH_2 - CH_3), 3.20 ppm (t, 2H, I- CH_2 - CH_2), 1.87 ppm (qu, 2H, CH_2), 1.20 ppm (t, 3 x 3H, O- CH_2 - CH_3), 0.71 ppm (qu, 2H, Si- CH_2)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): 58.42, 27.53, 18.25, 12.22, 10.65

d) Preparação de 4-((3-(trietoxissilil)propoxi)metil)fenila

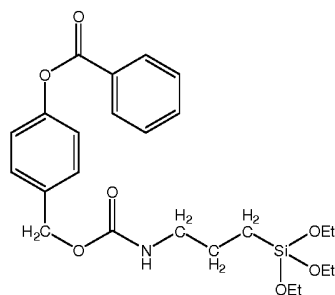
Benzoato de 4-(hidroximetil)fenila (1g, 4.39 mmol) foi dissolvido em 20 ml de tetraidrofurano anidro e resfriado em um banho de gelo. Uma suspensão de 20 hidreto de sódio (60% de suspensão, 175 mg, 4.39 mmol) em 5 ml de tetraidrofurano anidro foi adicionada gota a gota sob agitação. A mistura resultante foi agitada a 0°C por 1 hora. (3-Iodopropil)trietoxissilano (1.46 g, 4.39 mmol) foi adicionado e a mistura foi refluxada por 36 horas. O bruto de reação foi filtrado, o solvente foi removido sob pressão reduzida,

e o óleo resultante foi cromatografado (hexano/acetato de etila 8:2), desse modo, disponibilizando 570 mg (1.32 mmol, rendimento = 30%) do composto do título (pureza de HPLC = 99.2%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.21 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.66 ppm (tt, 1 H_{Ar}), 7.50 ppm (tt, 2 H_{Ar}), 7.45 ppm (d, 2 H_{Ar}), 7.20 ppm (d, 2 H_{Ar}), 4.73 ppm (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.80 ppm (q, 3 x 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.19 ppm (t, 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.90 ppm (qu, 2H, CH_2), 1.20 ppm (t, 3H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.70 ppm (qu, 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.24, 150.36, 138.51, 133.60, 130.18, 130.16, 129.50, 129.45, 128.56, 128.12, 121.82, 64.83, 58.42, 27.53, 26.87, 18.25, 12.22, 10.65

Exemplo 6: benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi) metil)fenila



Benzoato de 4-(hidroximetil)fenila (Exemplo 5 a) b.1)), (0.25 ml, 1.785 mmol), trietilamina (407 mg, 1.785 mmol), e trietoxi(3-isocianatopropil)silano (0.44 ml, 1.785 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de clorofórmio. A solução resultante foi refluxada e a reação foi controlada por cromatografia 5 de camada fina. O solvente foi removido sob pressão reduzida, 30 ml de hexano/acetato de etila 2:1 foram adicionados, o sólido formado foi filtrado e o solvente foi removido sob pressão reduzida, desse modo, disponibilizando

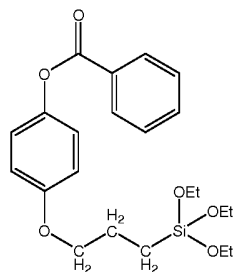
um óleo (726 mg, 1.528 mmol, rendimento = 86%) correspondente ao composto do título (pureza de HPLC = 10 97%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.20 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.66 ppm (tt, 1 H_{Ar}), 7.51 ppm (tt, 2 H_{Ar}), 7.43 ppm (d, 2 H_{Ar}), 7.20 ppm (d, 2 H_{Ar}), 5.11 ppm (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.83 ppm (q, 3 x 2H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 3.23 ppm (t, 2H, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 1.66 ppm (q_{u} , 2H, CH_2), 1.22 ppm (t, 3H, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), 0.66 ppm (q_{u} , 2H, $\text{Si}-\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.07, 156.27, 150.65, 134.43, 133.60, 129.45, 128.55, 121.73, 65.84, 58.44, 43.45, 25.10, 23.25, 18.26, 7.62, 7.54

IR(película): 3343.96, 2974.20, 2271.66, 1729.38, 1510.85, 1264.81, 1079.31

Exemplo 7: benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propoxi)fenila



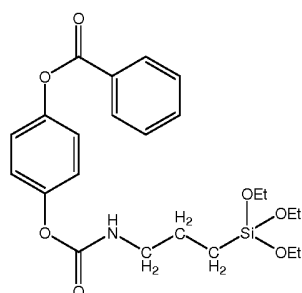
Benzoato de 4-hidroxifenila (0.5 g, 2.334 mmol), carbonato de potássio (0.323 g, 2.334 mmol), e iodeto de potássio (0.775 g, 4.667 mmol) foram dissolvidos em acetonitrila. A solução resultante foi refluxada por 36 horas, filtrada, o solvente evaporado sob pressão reduzida, e o bruto obtido foi purificado 25 por cromatografia flash pela utilização de hexano/acetato de etila 8:2 como eluente, desse modo, disponibilizando 488 mg (1.167 mmol, rendimento = 50%) do composto do título (pureza de HPLC = 99%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.22 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.70 ppm (t, 1 H_{Ar}), 7.60 ppm (t, 2 H_{Ar}) 7.20 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.05 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 4.06 ppm (t, 2H, O- CH_2), 3.84 ppm (q, 3 x 2H, O- CH_2 - CH_3), 1.70 ppm (q_u, 2H, CH_2), 1.20 ppm (t, 3 x 3H, O- CH_2 - CH_3), 0.70 ppm (q_u, 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.2, 156.2, 151.76, 133.60, 130.28, 130.19, 129.44 128.59, 113.64, 113.17, 109.30, 70.00, 58.56, 45.34, 25.05, 18.23, 7.50

IR (KBr): 2974.5, 1739.6, 1610.8, 1591.8, 1489.5, 1472.2, 1452.0, 1081.5, 777.5

Exemplo 8: benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propil-carbamoil-oxi)fenila



Benzoato de 4-hidroxifenila (433 mg, 2.022 mmol), trietilamina (0.28 ml, 2.022 mmol), e trietoxi(3-isocianatopropil)silano (0.5 ml, 2.022 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de clorofórmio. A solução resultante foi refluxada por 12 horas, resfriada à temperatura ambiente, e o solvente foi removido à pressão reduzida. Pentano frio foi adicionado, o precipitado formado foi filtrado e lavado com 10 ml de pentano adicional, desse modo, disponibilizando 930 mg (1.961 mmol, rendimento = 97%) do composto do título (pureza de HPLC = 99%).

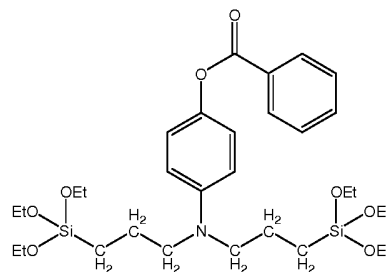
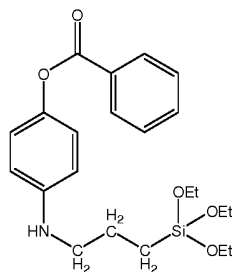
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.20 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.63 ppm (t, 1 H_{Ar}), 7.51 ppm (t, 2 H_{Ar}) 7.07 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 6.85 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 5.28 ppm (sa, 1H, NH), 3.82 ppm (q, 3 x 2H, O- CH_2 - CH_3), 3.21 ppm (t, 2H, NH- CH_2), 1.73 ppm (q_{u} , 2H, CH_2), 1.22 ppm (t, 3 x 3H, O- CH_2 - CH_3), 0.68 ppm (q_{u} , 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.32, 153.30, 133.53, 128.53, 122.57, 116.04, 58.48, 45.37, 25.09, 18.26, 7.54

IR (KBr): 3452.59, 3348.26, 2974.41, 2271.41, 1712.67, 1508.18, 1079.92

Exemplo 9: benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propilamino)fenila e

Exemplo 10: benzoato de 4-(bis(3-(trietoxisilil)propil)amino)fenila



Benzoato de 3-aminofenila (504 mg, 2.334 mmol) (preparado de acordo com o Exemplo 2 a) b)), carbonato de potássio (645 mg, 4.668 mmol), iodeto de potássio (1.550 g, 9.336 mmol) e 3-cloropropil) trietoxisilano (2 ml, 9.334 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de acetonitrila. A solução resultante 5 foi refluxada por 36 horas, permitiu-se que resfriasse, foi filtrada e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O bruto foi purificado por cromatografia de expansão (hexano/acetato de etila 8:2) para prover 438 mg (1.050 mmol, rendimento = 45%) de composto de monossilil (pureza de HPLC

= 83%) e 218 mg (0.350 mmol, rendimento = 15%) de composto de dissilil (pureza de HPLC = 88%).

Composto de monossilil: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.20 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.60 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.49 ppm (t, 2 H_{Ar}) 7.02 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 6.67 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 3.80 ppm (q, 3 x 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.25 ppm (t, 2H, HN- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.71 ppm (q_u , 2H, CH_2), 1.22 ppm (t, 3 x 3H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.62 ppm (q_u , 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.77, 146.37, 141.92, 133.26, 128.44, 122.11, 112.99, 58.44, 46.74, 30.90, 22.74, 18.30, 7.82, 7.53

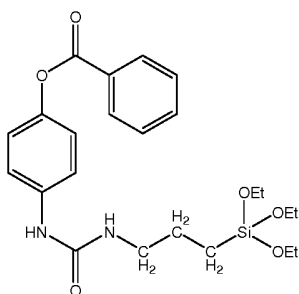
IR (CH_2Cl_2 de película): 3399.65, 2973.99, 1733.37, 1610.76, 1515.34, 1268.00, 1198.14, 1082.04

Composto de dissilil: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.20 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.60 ppm (td, 1 H_{Ar}), 7.49 ppm (t, 2 H_{Ar}) 7.02 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 6.67 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 3.80 ppm (q, 6 x 2H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 3.25 ppm (t, 2 x 2H, N- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.71 ppm (q_u , 2 x 2H, CH_2), 1.22 ppm (t, 6 x 3H, O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 0.62 ppm (q_u , 2 x 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.85, 146.10, 140.56, 133.19, 130.05, 128.41, 121.93, 111.89, 58.40, 53.84, 47.47, 30.89, 26.48, 20.33, 18.41, 18.30, 8.04, 7.53, 7.05

IR (CH_2Cl_2 de película): 2974.02, 1738.21, 1612.95, 1500.92, 1264.55, 1081.06

Exemplo 11: benzoato de 4-(3-(3-(trietoxisilil)propil)ureído)fenila



Benzoato de 3-aminofenila (461 mg, 2.162 mmol) (preparado de acordo com o Exemplo 2 a) b)), trietilamina (0.30 ml, 2.162 mmol), e trietoxi(3-isocianatopropil)silano (0.54 ml, 2.162 mmol) foram dissolvidos em 25 ml de clorofórmio. A solução resultante foi refluxada por 12 5 horas, resfriada à temperatura ambiente, e o solvente removido sob pressão reduzida. Pentano frio foi adicionado, o precipitado formado foi filtrado e lavado com 10 ml de pentano adicional, desse modo, disponibilizando 945 mg (2.954 mmol, rendimento = 95%)

do composto do título (pureza de HPLC = 98%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 8.20 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.64 ppm (t, 1 H_{Ar}), 7.53 ppm (t, 2 H_{Ar}) 7.35 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 7.14 ppm (dd, 2 H_{Ar}), 6.64 ppm (sa, 1H, NH), 5.10 ppm (t, 1H, NH), 3.81 ppm (q, 3 x 2H, O- CH_2 - CH_3), 3.25 ppm (t, 2H, NH- CH_2), 1.73 ppm (q_u, 2H, CH_2), 1.20 ppm (t, 3 x 3H, O- CH_2 - CH_3), 0.66 ppm (q_u, 2H, Si- CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 165.54, 155.67, 146.58, 136.59, 133.64, 128.57, 122.20, 121.83, 58.47, 42.71, 23.51, 18.28, 7.62

IR (KBr): 3353.45, 3267.08, 2973.52, 1732.54, 1646.99, 1565.24, 1506.69, 1196.01, 1080.61

Exemplo 12: Partículas de benzoato de 3-(3-(triethoxisilil)propoxi)fenila (P1)

1) Preparação

Uma mistura de etanol (3.8 ml, 0.082 mmol) e água deionizada (1.4 ml, 0.078 mmol) foi aquecida em um banho de água à 60°C com agitação. Uma mistura de tetraetoxisilano, (TEOS, 396 mg, 1.903 mmol) e benzoato de 3-(3-25 (trietoxisilil)propoxi)fenila (US4328346, 1.328 g, 3.172 mmol) foi aquecido sem agitação no mesmo banho. Quando a temperatura da mistura etanol/água alcançou 60°C, 1.7ml de 30% de amônia (0.011 mmol) foram adicionados e a agitação foi aumentada para assegurar uma mistura homogênea. Quando a temperatura alcançou novamente 60°C, a solução de TEOS e benzoato de 3-(3-30 (trietoxisilil)propoxi)fenila foi adicionada e agitada por 15 segundos. Permitiu-se que a suspensão resultante permanecesse por 2 horas a 60°C. O precipitado formado foi filtrado, lavado com etanol (3 x 20 ml) e secado sob vácuo.

O solvente foi removido sob pressão reduzida e o restante foi analisado através de espectroscópio ¹H-RMN para determinar que a polimerização é quantitativa. As partículas resultantes compreendem 68% do 5 precursor, expresso como benzoato de 3-metoxifenila.

2) Caracterização de partícula

As partículas obtidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), distribuição de tamanho, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de infravermelho (IR) e Cromatografia HPLC.

2.1) Morfologia de partícula

A imagem por SEM mostra partículas esféricas com 500 nm de diâmetro e aspeto homogêneo.

A distribuição de tamanho mostra que as partículas são monodispersas com tamanho 570 ± 170 nm.

2.2) Espectroscopia UV-Vis

Uma suspensão de partículas de 3% (30 mg / ml) em polidimetilsiloxano (PDMS) possuindo uma viscosidade de 20 cSt foi adicionada a uma superfície de quartzo coberta com fita adesiva (Transpore®) em 2 mg/cm^2 . As partículas mostram uma absorção intensa na região UVB com uma fila caminhando para UVA quando o espectro UV-Vis foi registado com uma esfera integrante em modo de transmissão difusa.

2.3) Espectroscopia de IR

Espectro de partículas de IR em pastilhas de KBr mostram bandas 1735 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} correspondentes à tensão C=O de ésteres aromáticos a partir do precursor e O-Si-O a partir da matriz, respectivamente.

2.4) Cromatografia HPLC

O hermetismo das partículas foi determinado pela extração com solventes a temperatura elevada, os extratos sendo analisados por HPLC. Partículas (200 mg) e 100 ml de uma mistura de metanol e água (80:20) foram alvo de refluxo em um Soxhlet durante 5 horas. Amostras de solvente foram analisadas por HPLC sob as seguintes condições:

- Equipamento: Cromatógrafo Líquido modelo HP 1090
- Coluna: Fase Reversa de Kromasil Kromasil C18 5 m 15x0.46
- Fluxo: 1.0 ml / min

- Detecção: absorção 254nm

O cromatograma das partículas mostrou apenas um momento de ponto morto do solvente, desse modo, indicando que as partículas são essencialmente herméticas.

3) Foto transformação de partículas

As partículas, isoladas ou suspensas em PDMS, foram 5 irradiadas a 35°C em um foto reator Luzchem ICH-2 provido com 16 lâmpadas UVB (irradiação 70W / m²).

3.1) Espectroscopia UV-Vis

A suspensão de partículas de 3% em PDMS foi adicionada a uma superfície de quartzo coberta com fita adesiva (Transpore®) em 2 gm/cm². A evolução da fotoconversão foi controlada pela medição da transmissão difusa da amostra entre 280 e 400 nm.

O espectro das partículas mostra que as partículas irradiadas absorvem em ambas as regiões UVB e UVA.

3.2) Espectroscopia de IR

A Espectroscopia de IR foi registada utilizando uma pastilha de KBr. As alterações mais significativas em comparação às partículas não irradiadas foram o desaparecimento da banda em 1735 cm⁻¹ e o aparecimento de outra em 1630 cm⁻¹, que é uma característica da força C=O de -hidroxicetona aromática.

3.3) Cromatografia de HPLC

A cromatografia de HPLC de microcápsulas irradiadas foi desempenhada do mesmo modo que para microcápsulas não-irradiadas (2.4).

O cromatograma das partículas mostrou apenas um momento de ponto morto de solvente, indicando, desse modo, que as partículas são essencialmente herméticas.

Exemplo 13: Partículas de benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propilcarbamoil-oxi)fenila (P2)

Exemplo 14: Partículas de benzoato de 3-(3-trietoxisilil)propilamino)fenila (P3)

Exemplo 15: Partículas de benzoato de 3-(bis(3-(trietoxisilil) propil)aminofenila (P4)

Exemplo 16: Partículas de benzoato de 3-(3-(3-trietoxisilil)propil)ureído)fenila (P5)

Exemplo 17: Partículas de benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propoxi)metil)fenila (P6)

Exemplo 18: benzoato de 4-((3-(trietoxisilil)propilcarbamoiloxi) metil)fenila (P7)

Exemplo 19: Partículas de benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propoxi)fenila (P8)

Exemplo 20: Partículas de benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)5propilcarbamoil-oxi)fenila (P9)

Exemplo 21: Partículas de benzoato de 4-(3-(trietoxisilil)propilamino)fenila (P10)

Exemplo 22: Partículas de benzoato de 4-(bis(3-(trietoxisilil) propilamino)fenila (P11)

Exemplo 23: Partículas de benzoato de 4-(3-(3-(trietoxisilil) propil)ureído)fenila (P12)

Compostos dos Exemplos 13-23 foram preparados a partir de reagentes apropriados seguindo a síntese descrita no Exemplo 12. O hermetismo de HPLC foi avaliado para todos os compostos. Detalhes preparatórios e analíticos são resumidos na Tabela 1.

Tabela 1

Ex	Reagentes		30% de Amônia ml	Porcentagem de Precursor	Diâmetro das partículas nm
	mg (mmol)	TEOS			
13	136 (0.653)	500 (1.0842)	1.36	60 (1)	594±36
14	8.2 (0.039)	69 (0.165)	0.091	81 (2)	218±8
15	5.5 (0.026)	69 (0.111)	0.061	62 (3)	1065±120

16	136 (0.653)	500 (1.086)	1.36	72 (4)	510±93
17	136 (0.653)	469 (1.0842)	1.36	61 (5)	470±27
18	132 (0.631)	500 (1.052)	1.36	54 (6)	833±139
19	7.1 (0.034)	60 (0.143)	0.079	68 (7)	1181±129
20	136 (0.653)	500 (1.0842)	1.36	60 (8)	116±8
21	13.2 (0.063)	111 (0.266)	0.147	81 (9)	1485±154
22	8.5 (0.041)	107 (0.172)	0.095	62 (10)	776±56
23	136 (0.653)	500 (1.0865)	1.36	72 (11)	154±11

(1) expresso como benzoato de 3-metoxifenila

(2) expresso como benzoato de 3-(dietilamino)fenila

(3) expresso como benzoato de 3-(dietilamino)fenila

(4) expresso como benzoato de 3-(dietilamino)fenila

(5) expresso como benzoato 5 de 4-metilfenila

(6) expresso como benzoato de 4-metilfenila

(7) expresso como benzoato de 4-metoxifenila

(8) expresso como benzoato de 4-metoxifenila

(9) expresso como benzoato de 4-(dietilamino)fenila

(10) expresso como benzoato de 4-(dietilamino)fenila

(11) expresso como benzoato de 4-(dietilamino)fenila

Na presente invenção, cosmético ou composição dermatológica são selecionados dentre cremes, unguentos, leites, suspensões, pós, óleos, loções, géis, bastões, espumas, emulsões, dispersões, pulverizadores, aerossóis, batons, bases, maquilhagem, pós soltos ou compactos, blushes para olhos, sombra para olhos, rimeis, vernizes de unha, esmaltes de unha e composições para tingir não permanentes para o cabelo.

Exemplo de composição 1: Composição de Proteção Solar 1

Fase A		Fase B	
Água deionizada	60.0%	Ingrediente ativo	8.75%
EDTA dissódico	0.10%	Salicilato de octila	5%
Glicerina	1.5%	Estearato de alumínio	5%
NaCl	3.0%	Ciclometicona + Dimeticona	10%
Butilenoglicol	2.5%	Cetil dimeticona	1%

	Ciclometicona	2%
	ABIC-EM 97	1%
	Fragrância	0.15%
TOTAL		100.00%

Procedimento

Os ingredientes da fase B foram combinados. A mistura foi agitada e aquecida à 70-75°C. Os ingredientes da fase A foram combinados. A mistura foi aquecida à 70-75°C enquanto em agitação. A fase B foi adicionada à fase A enquanto em agitação. O conservante foi adicionado. A mistura foi agitada, permitindo-se que resfriasse à temperatura ambiente.

Exemplo de composição 2: Loção Spray Óleo/Água de Proteção Solar

Fase A-1	% p/p
Ingrediente ativo 1	7.50%
Ingrediente ativo 2	2.50%
Dicapril éter	4.50%
Dimeticona	2.00%
Álcool estearílico	0.60%

PPG-2 Cetearato-9 ¹	0.40%
Estearato-10	0.50%
Estearato de glicerilo + Estearato PEG-100 ²	2.80%
Fase A-2	
Dióxido de titânio + Simeticona + Alumina ³	5.00%
Fase B-1	
Água desmineralizada	66.10%
Quitosana + água ⁴	2.00%
Glicerina USP %	2.50
Fosfato de dimeticona copoliol	2.50%
Fase B-2	
Poliquaternium 37 + Óleo Mineral + PPG-1 trideceth-6 ⁵	
Fase C	0.40%
Propilenoglicol + Hidantoína DMDM + Metilparabeno + Propilparabeno ⁶	0.70%
TOTAL	100.00%

(1) Eumulgin® L (Henkel)

(2) Ariacel® 165 (ICI)

(3) Eusolex® T-2000 (Rona)

(4) Hydagen® CMF (Henkel)

(5) Salcare® SC 95 (Ciba)

(6) Paragon® II (McIntyre)

Procedimento

Os ingredientes A-1 foram combinados; a mistura foi agitada e aquecida à 60°C até que todos os sólidos fossem dissolvidos. A-2 foi disperso em A-1 com agitação. Os ingredientes B-1 foram combinados; a mistura foi agitada e aquecida à 60°C. B-2 foi disperso em B-1 com agitação. A foi adicionado a B enquanto em agitação vigorosa. A mistura foi suavemente homogeneizada, permitindo-se que resfriasse à 40°C. C foi adicionado a A/B; a mistura foi suavemente homogeneizada até que a mistura estivesse uniforme. A mistura foi agitada com outro misturador, permitindo-se que a mistura alcançasse 25°C antes da embalagem. A dispersão é feita convenientemente por um dispositivo de aspersão de bomba de alto cisalhamento.

Exemplo de composição 3: Creme de Proteção Solar

Fase A %	p/p
Água Desionizada	39.73%
Carbómero (2% de solução aquosa)	15.00%
Propilenoglicol	5.00%

Metilparabeno	0.20%
Propilparabeno	0.10%
Trietanolamina (99%)	0.45%
EDTA tetrassódico	0.02%
Fase B	
Ingrediente ativo 1	5.00%
Ingrediente ativo 2	3.00%
Ingrediente ativo 3	4.50%
Estearato de glicerilo + Estearato PEG-1001	1.00%
Ciclometicona	5.00%
Estearato de Glicerilo	4.00%
Ácido estearílico	2.50%
Isoestearato isoestearílico	10.00%
Óleo de rícino hidrogenado	2.00%
Benzoatos de álcool C12-152	2.50%
TOTAL	100.00%

(1) Ariacel® 165 (ICI)

(2) Finsolv® TN (Finetex)

Procedimento

Os ingredientes da Fase A foram adicionados a um recipiente principal sob agitação por impulsor. A mistura foi aquecida à 75-80°C. Os ingredientes da fase B foram combinados; a suspensão foi aquecida e misturada à 85°C. A fase B foi adicionada lentamente à porção e misturado por 15 minutos a 85°C. Após remover a mistura do calor, alternou-se para mistura por pá e foi resfriada à temperatura ambiente.

Exemplo de composição 4: Loção de Proteção Solar de Amplo Espetro de Óleo/Água

	p/p
Ingrediente ativo 1	7.50%
Ingrediente ativo 2	5.00%
Estearato de octila	2.00%
Dicapril éter	3.00%
Ciclometicona	4.00%
Dimeticona	2.00%
Dipolihiidroxiestearato PEG-30 ¹	1.30%
Copoliol de laurilmeticona	2.30%
Behenato de behenamidopropil dimetilamina	0.50%

Dióxido de Titânio + Alumina + Simeticona ²	8.00%
Q.s. água deionizada	61.00%
Propilenoglicol	2.00%
NaCl	0.80%
Propilenoglicol + Hidantoína DMDM + Metilparabeno + Propilparabeno ³	0.60%
TOTAL	100.00%

(1) Ariacel® P135 (ICI)

(2) Eusolex® T-2000 (Rona)

(3) Paragon® II (McIntyre)

Exemplo de composição 5: Creme de Proteção Solar UVA/UVB com Avobenzona

Fase A-1	% p/p
Água (desmineralizada)	67.80%
EDTA dissódico	0.05%
Propilenoglicol	3.00%
Metilparabeno	0.15%
Fase A-2	

Carbômero	0.20%
Fase B	
Miristato de isopropila	2.00%
Álcool cetílico + Estearato de glicerila + Estearato PEG-75 + Cetetch 20 + Esteareth 201 ¹	4.00%
Ingrediente ativo	3.50%
Salicilato de homometil	7.00%
Salicilato de octila	7.00%
Avobenzona	3.00%
Dimeticona	1.00%
Olefina C30-38 + Maleato de isopropila + copolímero MA ²	1.00%
Fase C	1.00%
Trietanolamina (99%)	
Fase D	0.30%
Conservantes	q.s.
TOTAL	100.00%

(1) Emulium 5 Delta® (Gattefosse)

(2) Performa® V 1608 (New Phase Technologies)

Procedimento

Os ingredientes da fase A-1 foram combinados; a mistura foi aquecida à 50°C enquanto em agitação até que o metilparabeno fosse dissolvido. A-2 foi dispensado em A-1 com uma peneira. A mistura resultante A foi aquecida à 65°C. Os ingredientes da fase B foram combinados; a mistura foi aquecida à 65-70°C enquanto em agitação até que os sólidos fossem dissolvidos. B foi adicionado à A. A mistura foi homogeneizada e C foi adicionado a 55-60°C. A homogeneização prosseguiu permitindo que a mistura resfriasse à 40-45°C. A fase D foi adicionada; a mistura foi agitada com misturador de impulsor 5 até uniformizar. O pH foi ajustado para 6.5-7.0 com trietanolamina.

Exemplo de composição 6: Loção de Proteção Solar de Água/Óleo

Fase A %	p/p
Ingrediente ativo	3.00%
Miristato de isopropila	4.00%
Benzoato de alquila C12-15 ¹	4.00%
Álcool cetílico	1.50%
Estearato-2	2.00%
Estearato-21	2.50%
Dimeticona	0.50%

Fase B	
Água desionizada	81.07%
Acrilatos / C10-30 Crospolímero de acrilatos de alquila ²	0.20%
Fase C	
Trietanolamina (99%)	0.23%
Fase D	
Fenoxietanol + Isopropilparabeno + Isobutilparabeno + Butilparabeno ³	1.00%
TOTAL	100.00%

(1) Finsolv® TN (Finetex)

(2) Carbopol® ETD 2020 (B F Goodrich)

10 (3) Liquapar® PR (Sutton)

Procedimento

A fase B foi preparada peça dispersão de Carbopol em água. A dispersão foi aquecida à 70-75°C. Os ingredientes da fase A foram combinados. A mistura foi agitada e aquecida à 70-75°C. A fase B foi adicionada à fase A enquanto em 15 agitação. A fase C foi adicionada. A mistura foi homogeneizada até que resfriasse à 45-40°C. A fase D foi adicionada. A mistura foi agitada permitindo que resfriasse à temperatura ambiente.

Exemplo de composição 7: Loção de Proteção Solar de Água/Óleo com Avobenzona

Fase A %	p/p
Ingrediente ativo	3.00%
Avobenzona	3.00%
Miristato de isopropila	4.00%
Benzoato de alquila C12-15 ¹	4.00%
Álcool Cetílico	1.50%
Estearato-2	2.00%
Estearato-21	2.50%
Dimeticona	0.50%
Fase B	
Água desionizada	78.07%
Acrilatos / C10-30 Crospolímero de acrilatos de alquila ²	0.20%
Fase C	
Trietanolamina (99%)	0.23%
Fase D	

Fenoxietanol + Isopropilparabeno + Isobutilparabeno + Butilparabeno ³	1.00%
TOTAL	100.00%

(1) Finsolv5 ® TN (Finetex)

(2) Carbopol® ETD 2020 (B F Goodrich)

(3) Liquapar® PR (Sutton)

Procedimento

A fase B foi preparada peça dispersão de Carbopol em água. A dispersão foi aquecida à 70-75°C. Os ingredientes da fase A foram combinados. A mistura foi agitada e aquecida à 70-75°C. A fase B foi adicionada à fase A enquanto em agitação. A fase C foi adicionada. A mistura foi homogeneizada até que resfriasse à 45-40°C. A fase D foi adicionada. A mistura foi agitada permitindo que resfriasse à temperatura ambiente.

Exemplo de composição 8: Batom para Cuidado com o Sol

Ingrediente ativo	7.00%
Cera microcristalina	5.00%
Tri-hidroxi-estearato de glicerila	5.00%
Ozoquerita	3.40%
Cera de abelha poliglicerolada	2.10%

Lanolina acetilada	19.45%
Óleo de lanolina	19.10%
Óleo de abacate	18.99%
Copolímero de buteno/isobuteno	14.34%
Óleo de rícino	4.81%
Palmitato de ascorbila	0.50%
Mistura de tocoferóis em óleo de soja (50/50)	0.31%
TOTAL	100.00%

Exemplo de composição 9: Gel de proteção solar

	% p/p
Ingrediente ativo 1	8.00%
Ingrediente ativo 2	6.00%
TiO ₂	7.00%
Glicerol	5.00%
Ácido p-aminobenzoico PEG-25	5.00%
Acrilatos / C10-30 Crossoverpolímero de acrilatos de alquila ¹	0.40%

Imidazolidinil ureia	0.30%
Hidroxietilcelulose	0.25%
Metilparabeno de sódio	0.25%
EDTA dissódico	0.20%
Fragrância	0.15%
Propilparabeno sódico	0.15%
Hidróxido de sódio	0.10%
Água	q.s.
TOTAL	100.00%

(1) Carbopol® ETD 2020 (B F Goodrich)

Exemplo de composição 10: Creme de Proteção Solar

	% p/p
Ingrediente ativo 1	7.00%
Ingrediente ativo 2	7.00%
TiO ₂	8.00%
ZnO ₂	5.00%
Óleo de rícino hidrogenado PEG-7	6.00%
Óleo mineral	6.00%

Palmitato de isopropila	5.00%
Imidazolidinil ureia	0.30%
Óleo de jojoba	3.00%
Copolímero de dodecil glicol PEG-45	2.00%
Estearato de magnésio	0.60%
Acetato de tocoferil	0.50%
Metilparabeno	0.25%
EDTA dissódico	0.20%
Propilparabeno	0.15%
Água	q.s.
TOTAL	100.00%

Exemplo de composição 11: Creme de Proteção Solar à Prova de Água

	% p/p
Ingrediente ativo 1	8.00%
Ingrediente ativo 2	7.00%
TiO ₂	3.00%

Óleo de rícino hidrogenado PEG-7	5.00%
Propilenoglicol	5.00%
Palmitato de isopropila	4.00%
Triglicerídeo cáprico / caprílico	4.00%
Glicerol	4.00%
Óleo de jojoba	3.00%
Copolímero de dodecil glicol PEG-45	1.50%
Dimeticona	1.50%
Sulfato de magnésio	0.70%
Estearato de magnésio	0.50%
Fragrância	0.15%
Água	q.s.
TOTAL	100.00%

Exemplo de composição 12: Leite de Proteção Solar

	% p/p
Ingrediente ativo 1	4.50%
Ingrediente ativo 2	4.00%

Óleo mineral	10.00%
Óleo de rícino hidrogenado PEG-7	6.00%
Palmitato de isopropila	5.00%
Triglicerídeo cáprico / caprílico	3.00%
Óleo de jojoba	3.00%
Copolímero de dodecil glicol PEG-45	2.00%
Sulfato de magnésio	0.70%
Estearato de magnésio	0.60%
Acetato de tocoferil	0.50%
Glicerol	3.00%
Metilparabeno	0.25%
Propilparabeno	0.15%
Tocoferol	0.05%
Água	q.s.
TOTAL	100.00%

Exemplo de composição 13: Pó de Maquilhagem de Proteção Solar

	% p/p
--	-------

Ingrediente ativo 1	0.12%
Ingrediente ativo 2	0.08%
Talco	76.00%
Pó de polietileno	4.00%
Carbonato de magnésio	8.76%
Miristato de isopropila	1.20%
Petrolato líquido	1.20%
Sorbitol	4.00%
Pigmento Bordeaux 5B	0.52%
Pigmento Victoria Blue Lake	0.12%
Mica de titânio	4.00%
TOTAL	100.00%

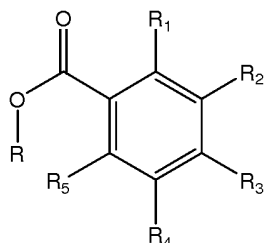
Exemplo de composição 14: Verniz de Unha de Proteção Solar

	% p/p
Ingrediente ativo	0.30%
Nitrocelulose	6.43%
Resina toluenossulfonamida-formaldeído	5.81%

Citrato de acetiltributil	3.83%
Acetato de butila	12.85%
Acetato de etila	5.54%
Estearalcônio hectorita	0.80%
Ácido cítrico	0.04%
Pigmento Victoria Blue Lake	0.01%
TiO ₂	0.45%
Pigmento Bordeaux 5B	0.04%
Mica de titânio	0.35%
Álcool isopropílico	4.60%
Tolueno	q.s.
TOTAL	100.00%

REIVINDICAÇÕES

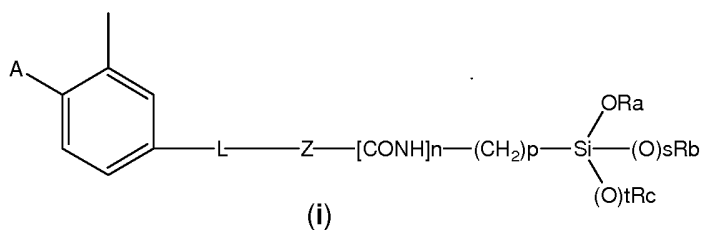
1. Processo para a preparação de um polímero de fotoproteção progressiva de organossilício, que compreende a reação de um monómero de fórmula (I):



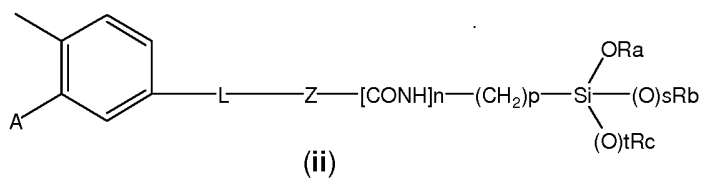
(I)

em que:

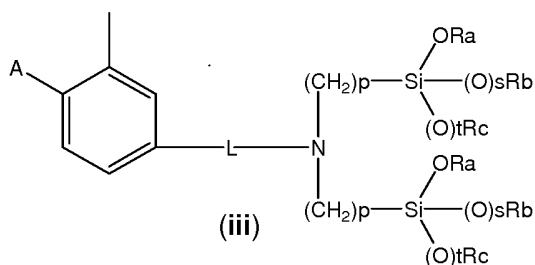
R é selecionado do grupo que consiste em (i), (ii), (iii) e (iv):



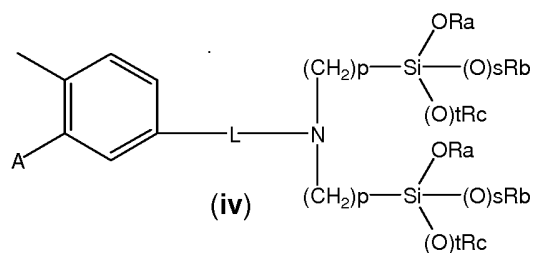
(i)



(ii)



(iii)



em que:

R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 são independentemente selecionados 5 do grupo que consiste em H, alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada, cicloalquila (C_3-C_6), OR_6 , NH_2 , NHR_7 , NR_8R_9 , $COOH$, $COOR_{10}$, $CONH_2$, $CONHR_{11}$, $CONR_{12}R_{13}$, SO_2NH_2 , SO_2NHR_{14} , e $SO_2NR_{15}R_{16}R_6$ é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_7 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_8 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_9 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6); ou R_8 e R_9 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_{10} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{11} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{12} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{13} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6); ou R_{12} e R_{13} tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_{14} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila 5 (C_3-C_6);

R_{15} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R₁₆ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R₁₅ e

R₁₆ tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

A é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆), OR'₁, NH₂, NHR'₂ ou NR'₃R'₄;

L é uma ligação simples, -CH₂- ou -CH₂-CH(R_L)-Z é NH ou O;

R_a é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R_b é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R_c é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R'₁ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₂ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₃ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₄ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R'₃ e R'₄ tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_L é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

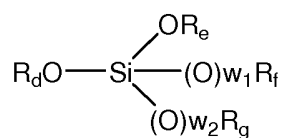
n é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

p é um número inteiro selecionado dentre 2, 3 e 4;

s é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

t é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

com um composto de fórmula (IV):



(IV)

em que:

R_d é uma alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada;

R_e, R_f e R_g são independentemente uma alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquenila (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

w₁ e w₂ são independentemente 0 ou 1,

em uma mistura álcool/água, em que o álcool é um álcool linear ou ramificado tendo de 1 a 6 átomos de carbono.

2. O processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado ainda pela presença de um composto básico contendo azoto selecionado de entre o grupo consistindo de amoníaco, monoalquilamina, di-alkuilamina, tri-alkuilamina, monoalcanolamina, di-alcanolamina, e tri-alcanolamina, em que ambos os grupos alquilo e de álcool é linear ou ramificado possuindo de 1 a 6 átomos de carbono.

3. O processo de acordo com as reivindicações 1 a 2, em que a mistura álcool / água é uma mistura de etanol / água.

4. Um polímero de organo-silício progressivo fotoprotetor que pode ser obtido por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado por apresentar uma forma de micro- ou nanopartículas.

5. Utilização de um polímero de organo-silício fotoprotetor progressivo, tal como definido na reivindicação 4, na preparação de uma composição dermatológica ou cosmética para proteção de um corpo humano ou animal vivo contra a radiação UV.

6. Utilização de um polímero fotoprotetor como definido na reivindicação 4 como precursor fotoquímico de absorventes de UV.

7. Utilização de um polímero fotoprotetor como definido na reivindicação 4, na preparação de uma composição dermatológica ou cosmética para ser aplicada ao corpo humano ou animal vivo, caracterizado por uma proteção UV progressiva, dependendo do tempo de exposição solar e o grau de sol radiação.

8. Um polímero fotoprotetor como definido na reivindicação 4, para a sua utilização em proteção de um corpo humano ou animal vivo contra a radiação UV.

9. Uma composição dermatológica ou cosmética compreendendo um polímero de organo-silício fotoprotetor progressivo, tal como definido na reivindicação 4 ou uma sua mistura.

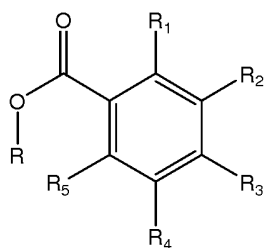
10. A composição dermatológica ou cosmética de acordo com a reivindicação 9, que compreende uma quantidade eficaz de um polímero de organo-silício ou uma sua mistura suscetível de ser fotoquimicamente convertido *in situ* em compostos de proteção solar com maior capacidade de proteção.

11. A composição dermatológica ou cosmética de acordo com a reivindicação 9 ou 10, caracterizado por o teor de polímeros varia de 0,01% a 40% em peso, com base no peso total da composição.

12. A composição dermatológica ou cosmética de acordo com qualquer das reivindicações 9 a 11, compreendendo ainda um composto seleccionado a partir de filtro solar avobenzona, 2-etilhexil-p-metoxicinamato, oxibenzona, ácido p-aminobenzóico

octildimetil, dioxibenzona, etil-4- [bis (hidroxipropil)] aminobenzoato de etilo, 2-etil-hexil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2- etilhexilsalicilato, p-aminobenzoato de glicerilo, 3,3,5-trimetilciclohexilsalicilato, methylanthranilate, ácido p-dimetilaminobenzóico, 2-etil-hexil p-dimetilaminobenzoato, ácido 2-p-dimetilaminofenil-5-sulfoniumbenzoxazoic, sulisobenzona, hexilo 2- (4-dietilamino-2-hidroxibenzoil) benzoato de metilo, 2- (4-metilbenzilideno) cânfora, e 4-isopropildibenzoilmetano.

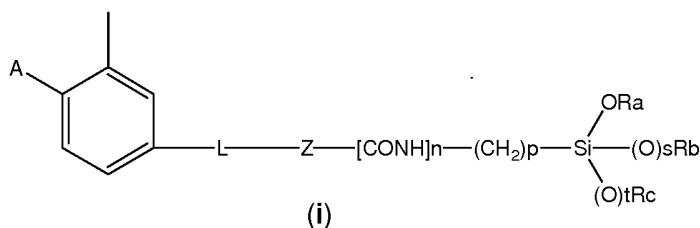
13. um monómero de fórmula (I):



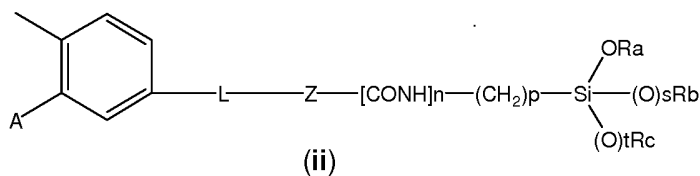
(I)

em que:

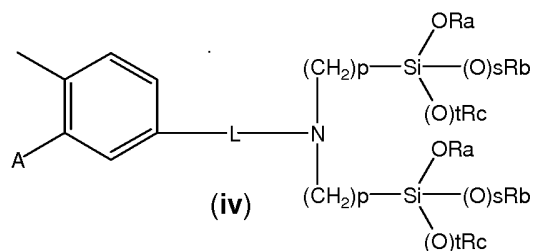
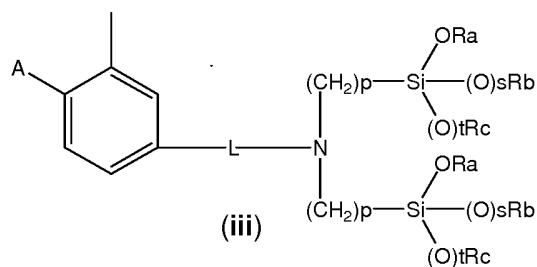
R é selecionado do grupo que consiste em (i), (ii), (iii) e (iv):



(i)



(ii)



R_1, R_2, R_3, R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo que consiste em H, alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada, cicloalquila (C_3-C_6), OR_6 , NH_2 , NHR_7 , NR_8R_9 , $COOH$, $COOR_{10}$, $CONH_2$, $CONHR_{11}$, $CONR_{12}R_{13}$, SO_2NH_2 , SO_2NHR_{14} , and $SO_2NR_{15}R_{16}$

R_6 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_7 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_8 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_9 é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6); ou R_8 e R_9 tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_{10} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{11} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{12} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6);

R_{13} é alquila (C_1-C_6) linear ou ramificada ou cicloalquila (C_3-C_6); ou R_{12} e R_{13} tomados em conjunto com o átomo de azoto ao

qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R₁₄ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R₁₅ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R₁₆ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R₁₅ e R₁₆ tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

A é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆), OR'₁, NH₂, NHR'₂ ou NR'₃R'₄;

L é uma ligação simples, -CH₂- ou -CH₂-CH(R_L)- Z é NH ou O;

R_a é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R_b é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R_c é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada, alquênica (C₂-C₆) linear ou ramificada, cicloalquila (C₃-C₆) ou fenila;

R'₁ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₂ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₃ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

R'₄ é alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆); ou R'₃ e R'₄ tomados em conjunto com o átomo de azoto ao qual estão anexados formam um anel de pirrolidina, piperidina ou morfolina;

R_L é H, alquila (C₁-C₆) linear ou ramificada ou cicloalquila (C₃-C₆);

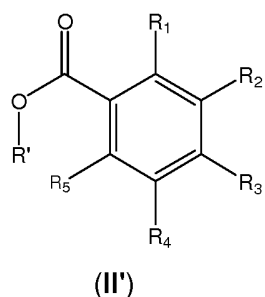
n é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

p é um número inteiro selecionado dentre 2, 3 e 4;

s é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;

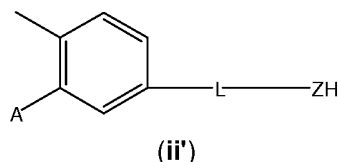
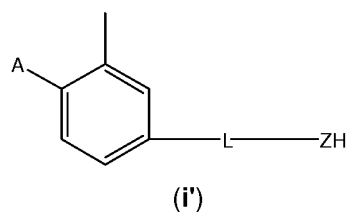
t é um número inteiro selecionado dentre 0 e 1;
 ou formas enantioméricas, ou sais cosmeticamente ou dermatologicamente aceitáveis das mesmas, com a condição de que, quando R é (i), então A, L, Z, n, p, s, t e R₁-R₅ não podem ser, ao mesmo tempo, H, ligação simples, 0, 0, 3, 1, 1 e todos 5 H, respectivamente.

14. Processo para a preparação de um monômero de fórmula (I) conforme definido acima quando R é um grupo (i) ou (ii), que compreende a reação de um composto de fórmula (II'):

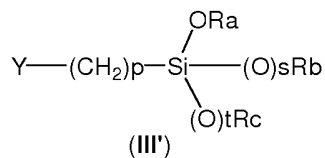


em que:

R' é um grupo (i') ou (ii'):



e R₁-R₅, A, L e Z são conforme definidos acima, com um composto de fórmula (III') em que:



em que

Y é selecionado do grupo que consiste em Cl, Br, I e O=C=N, e p, s, t, Ra, Rb e Rc são conforme definidos acima, em que a proporção molar (II') para (III') está na faixa de 1:1 a 1:2.

RESUMO

COMPOSTOS DE ÉSTERES DE ÁCIDO BENZÓICO POLIMÉRICO SILILO, USOS E COMPOSIÇÕES DOS MESMOS

A presente invenção refere-se a polímeros de organo-silício contendo ésteres de ácido benzóico na forma de partículas, ao processo para a sua preparação, composição cosméticas ou dermatológicas que os contêm, bem como à sua utilização para a proteção de um corpo humano ou de animal vivo contra as radiações UV.

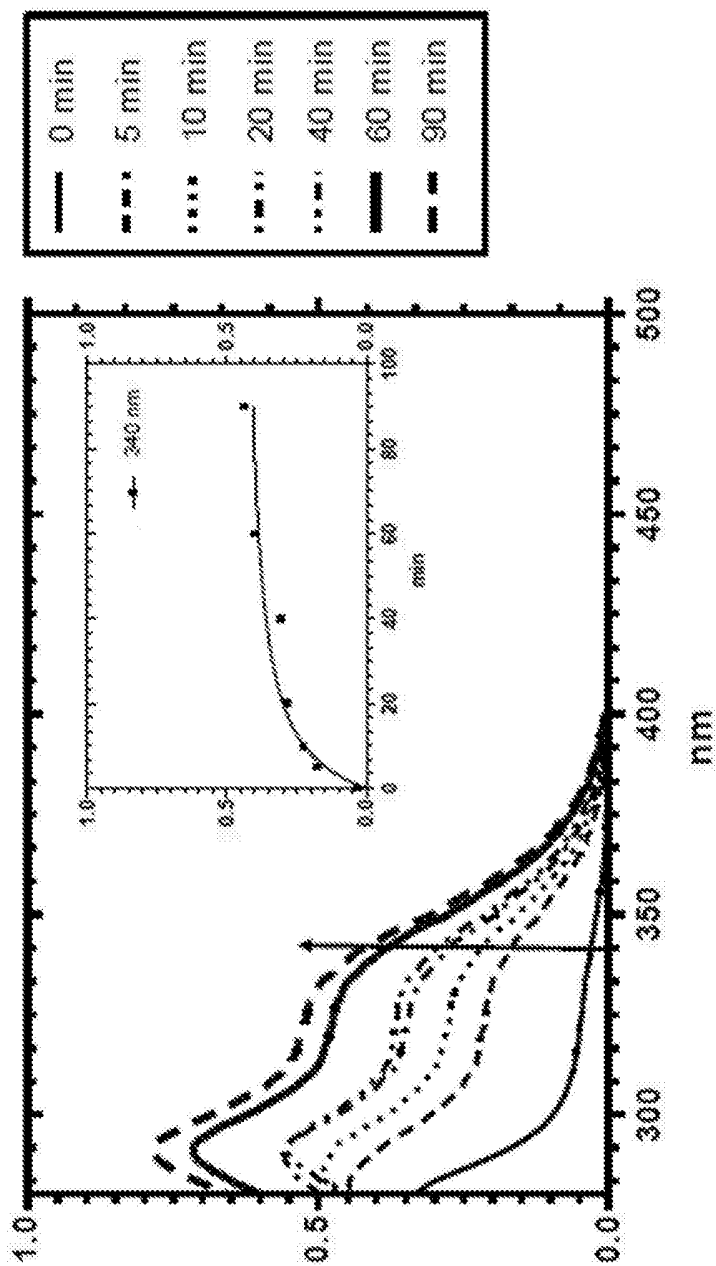


FIG. 1

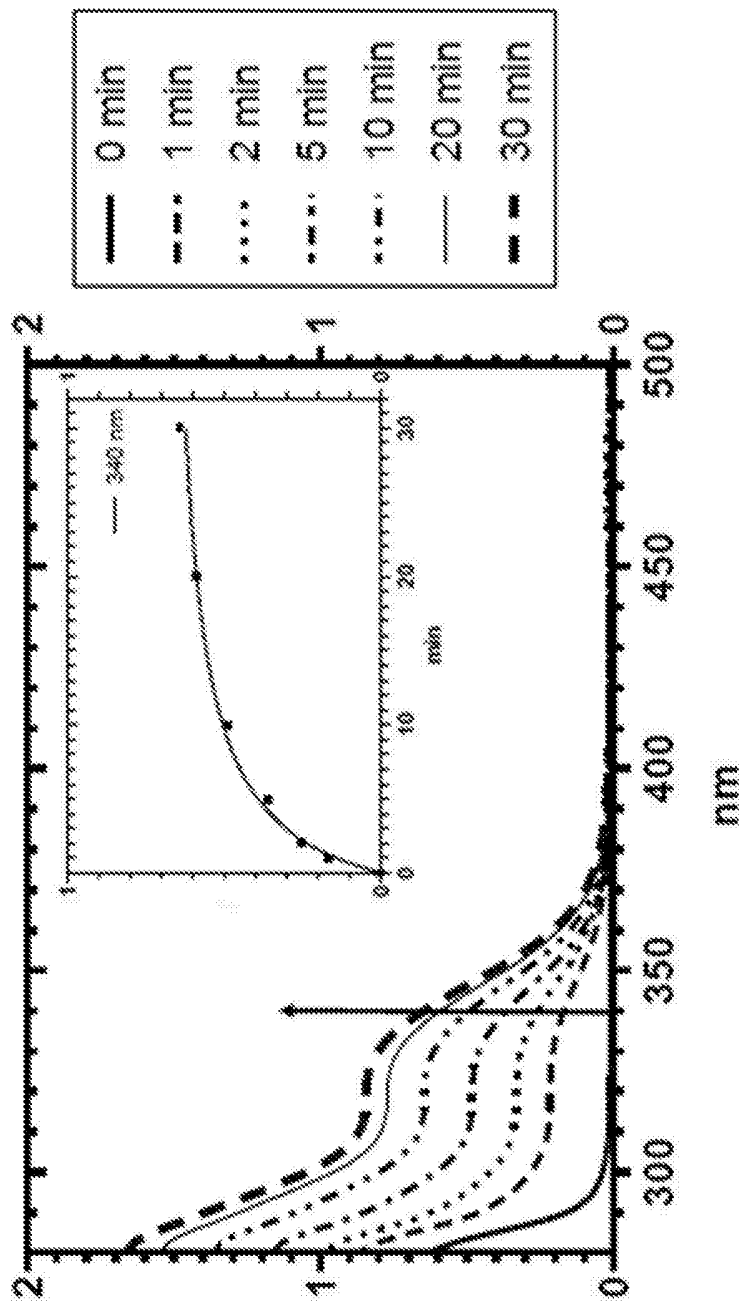


FIG. 2

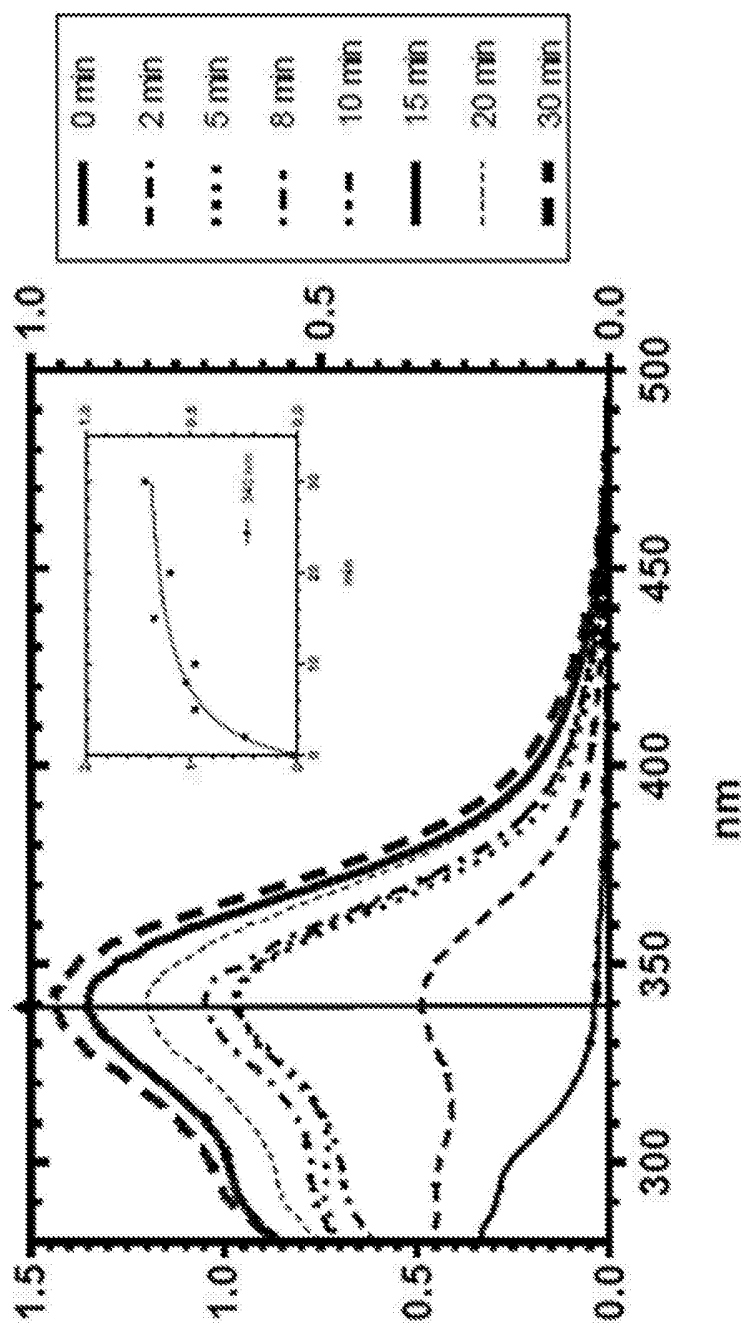


FIG. 4

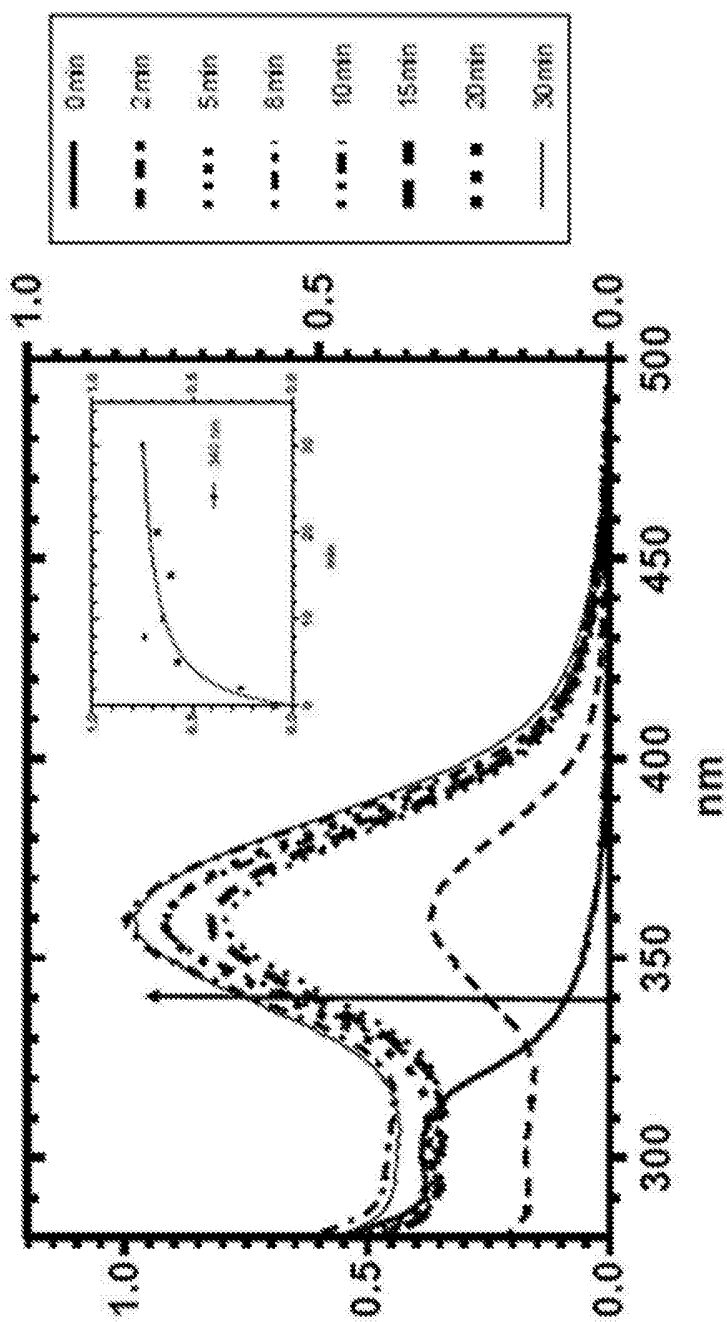


FIG. 4

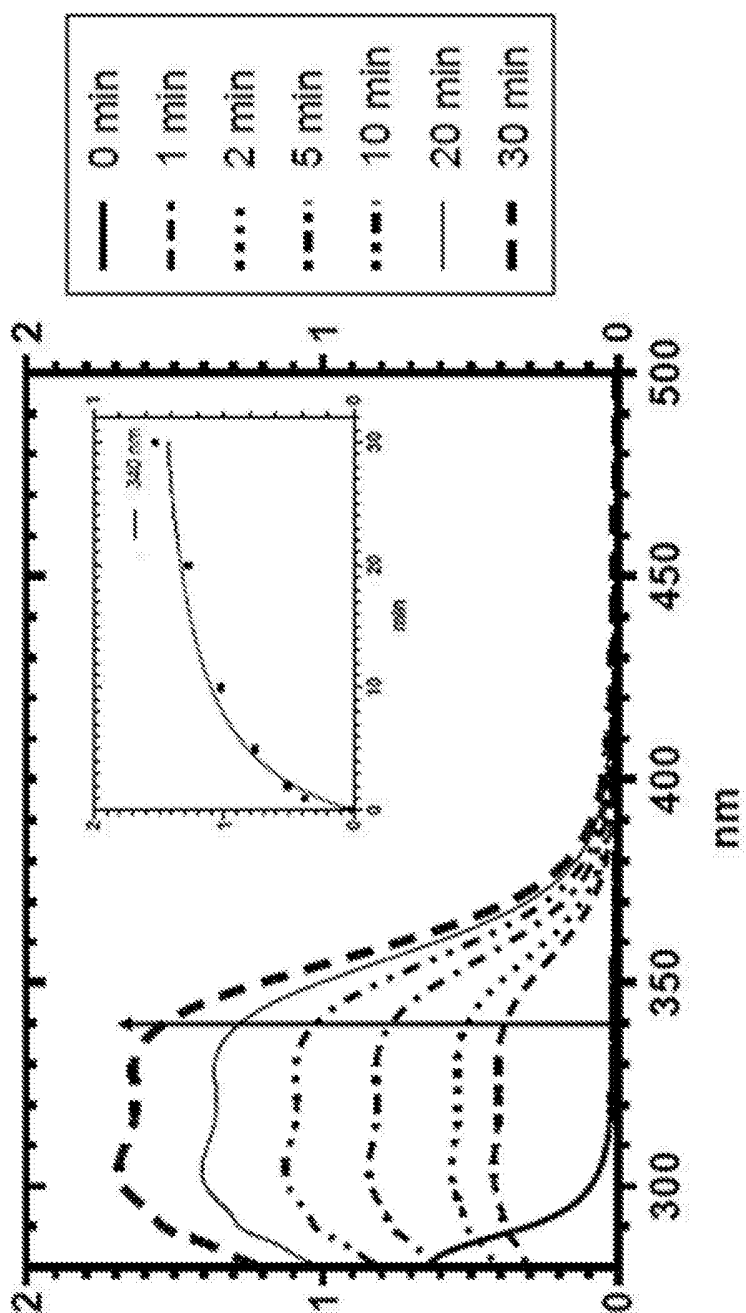


FIG. 5

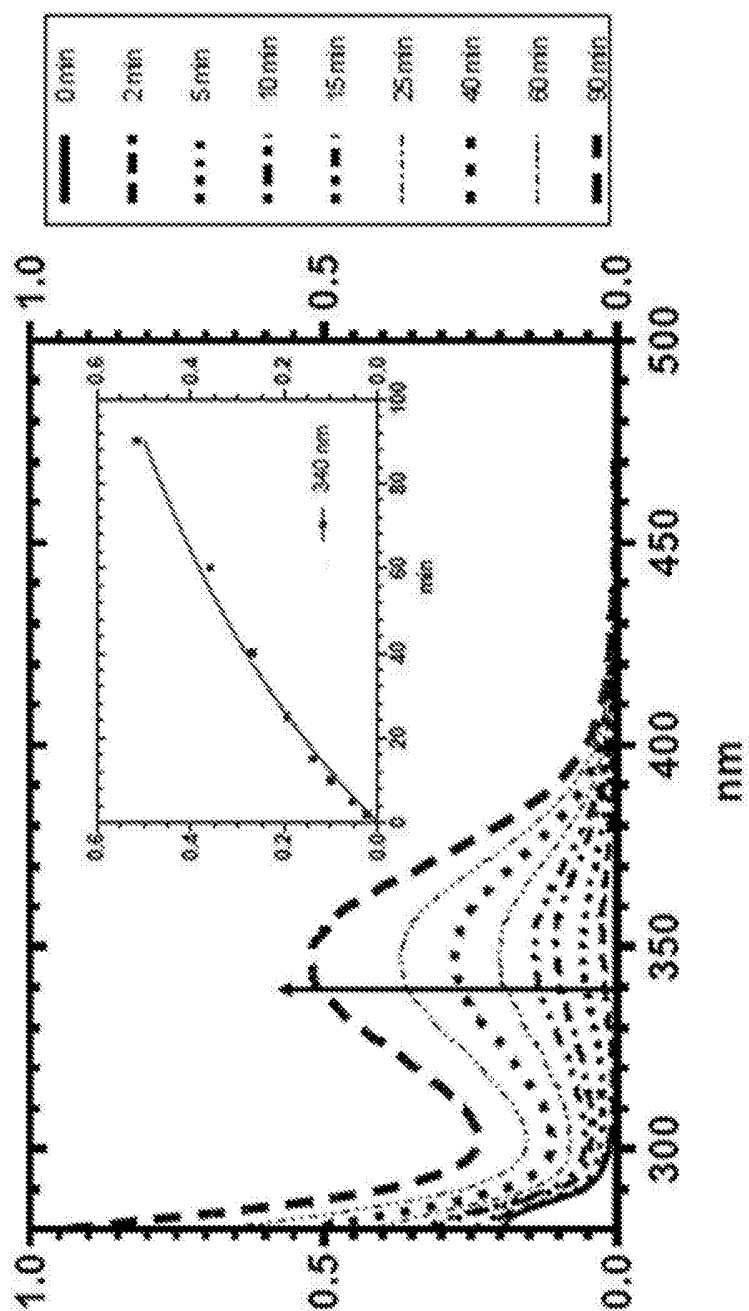


FIG. 6

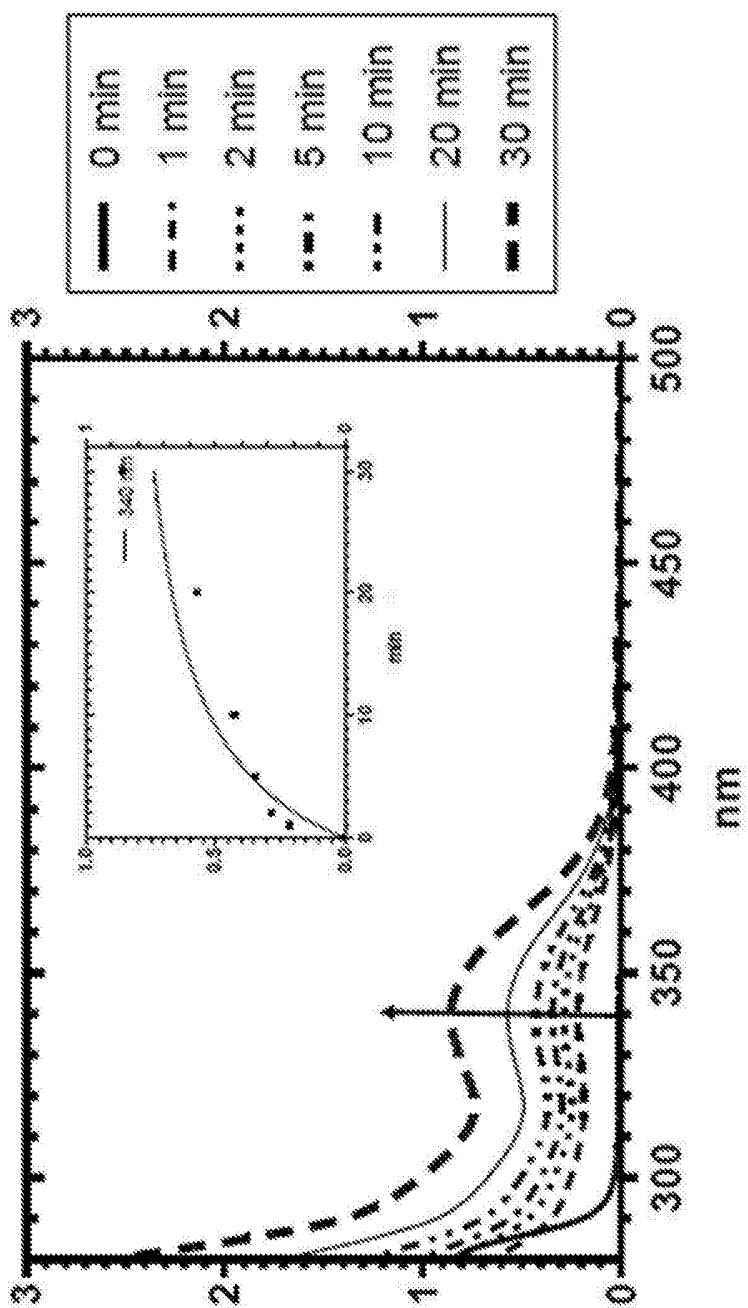


FIG. 7

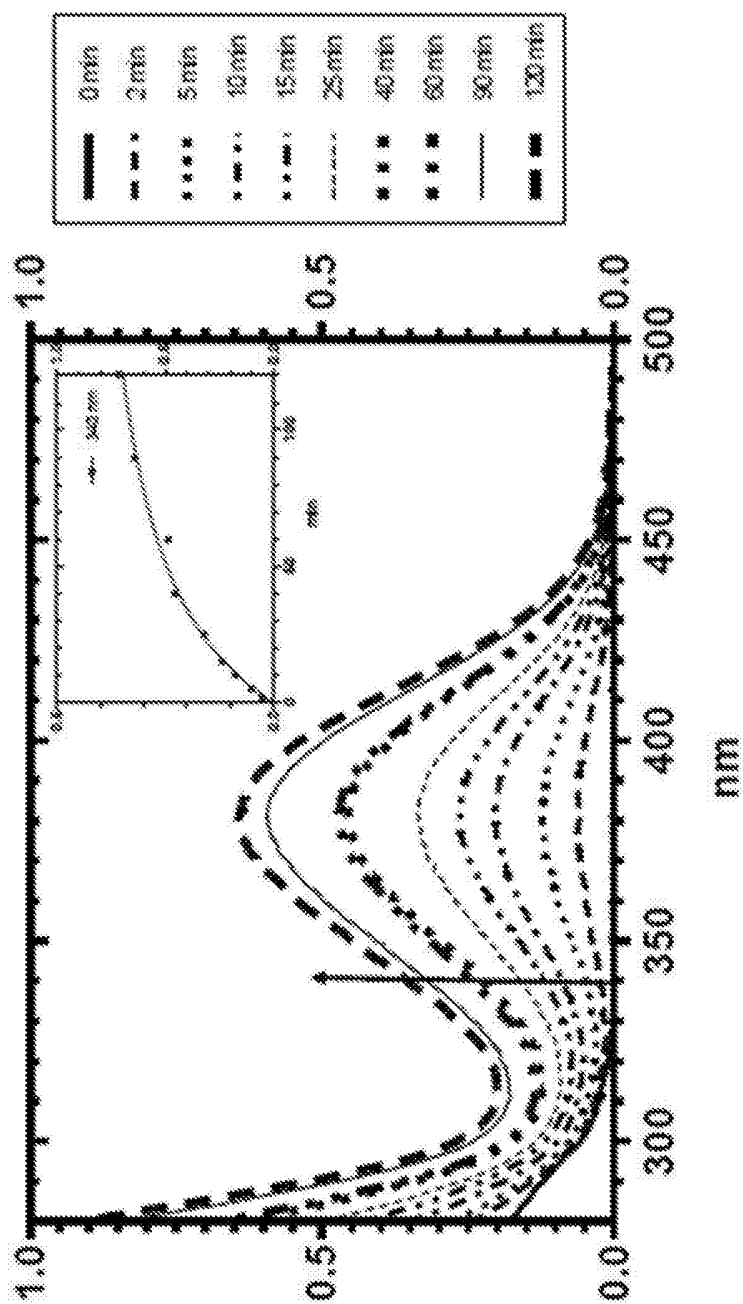


FIG. 8

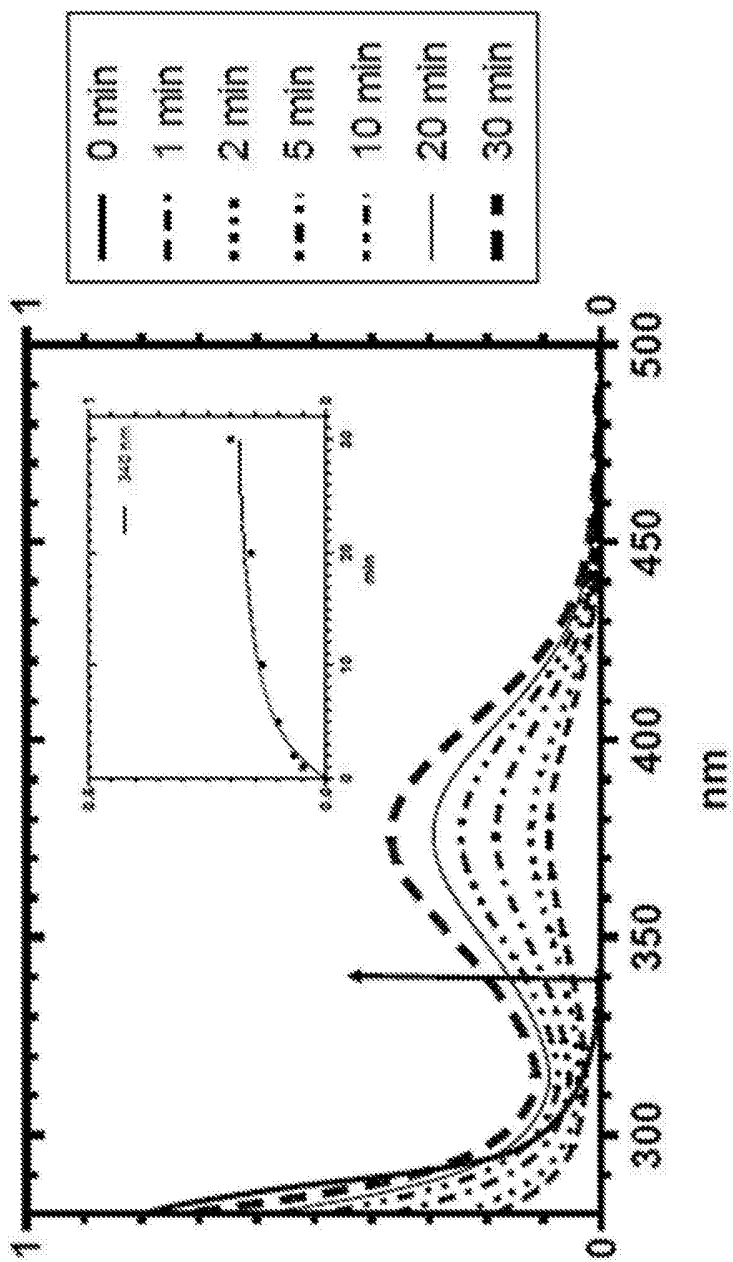


FIG. 9

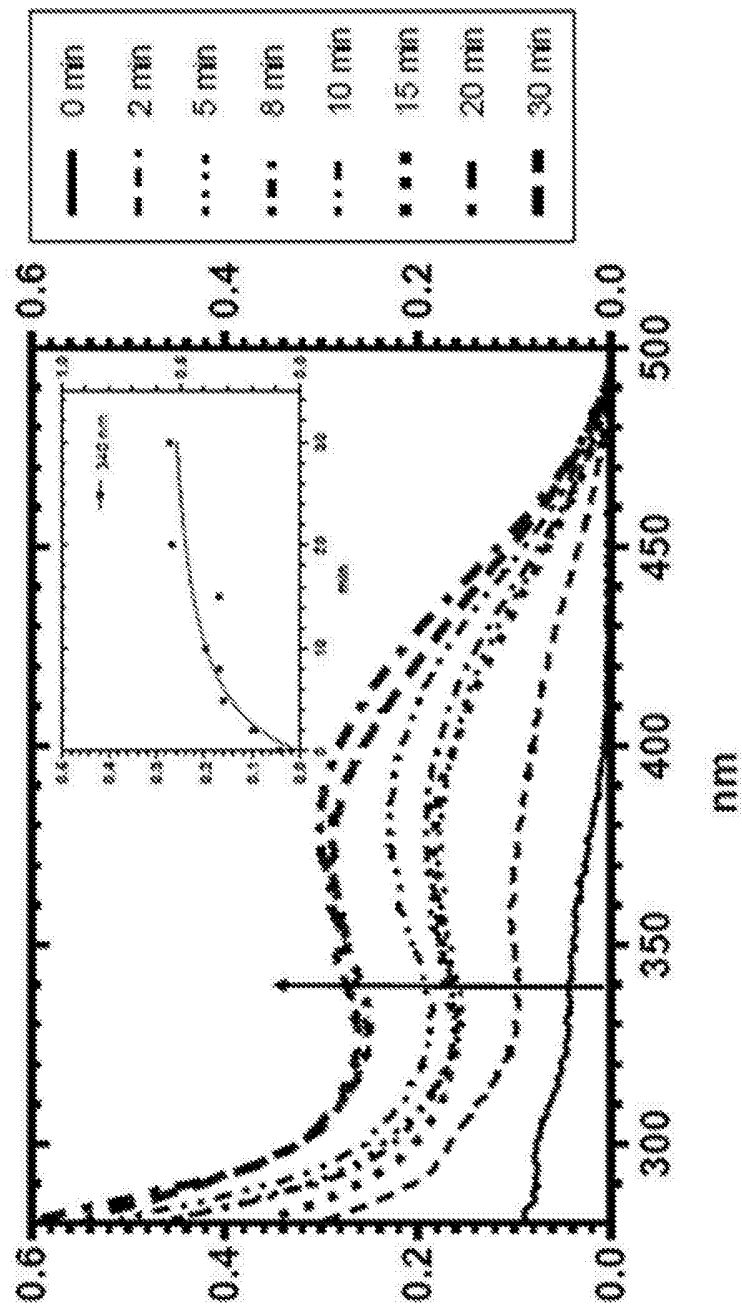


FIG. 10

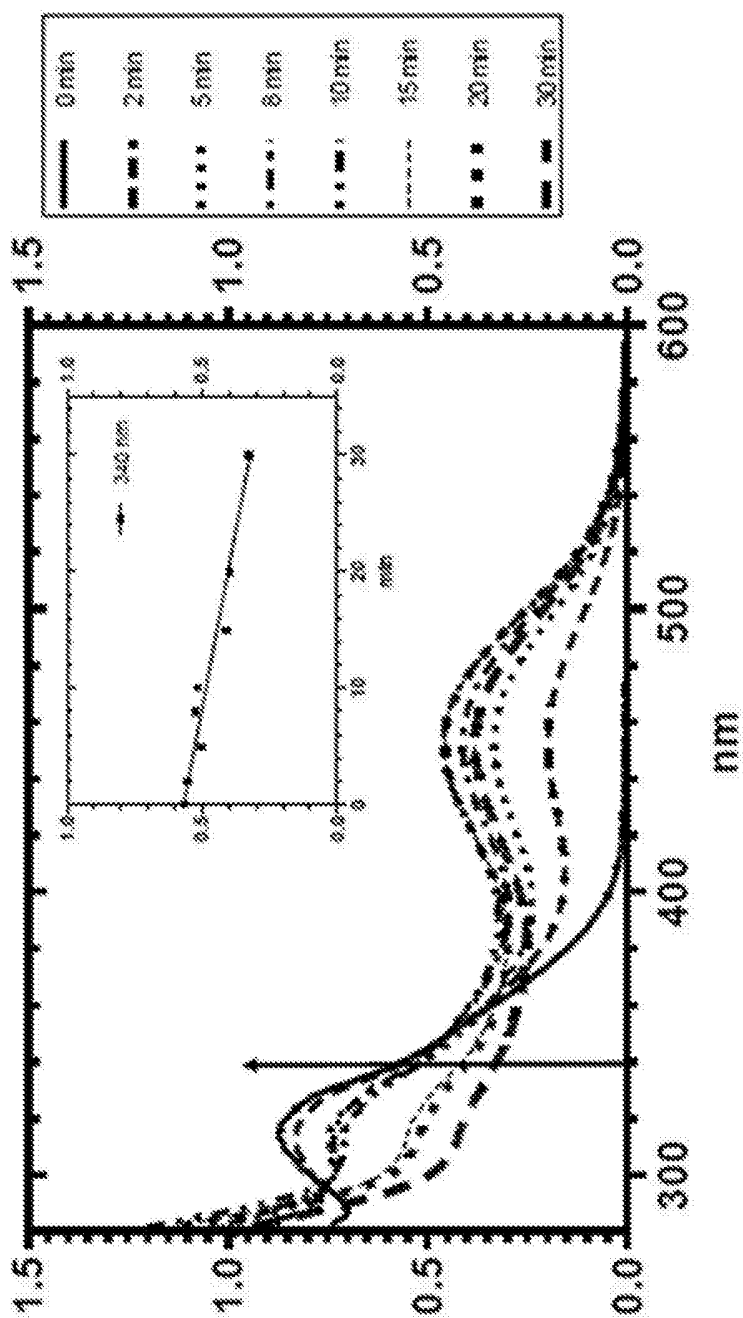


FIG. 11

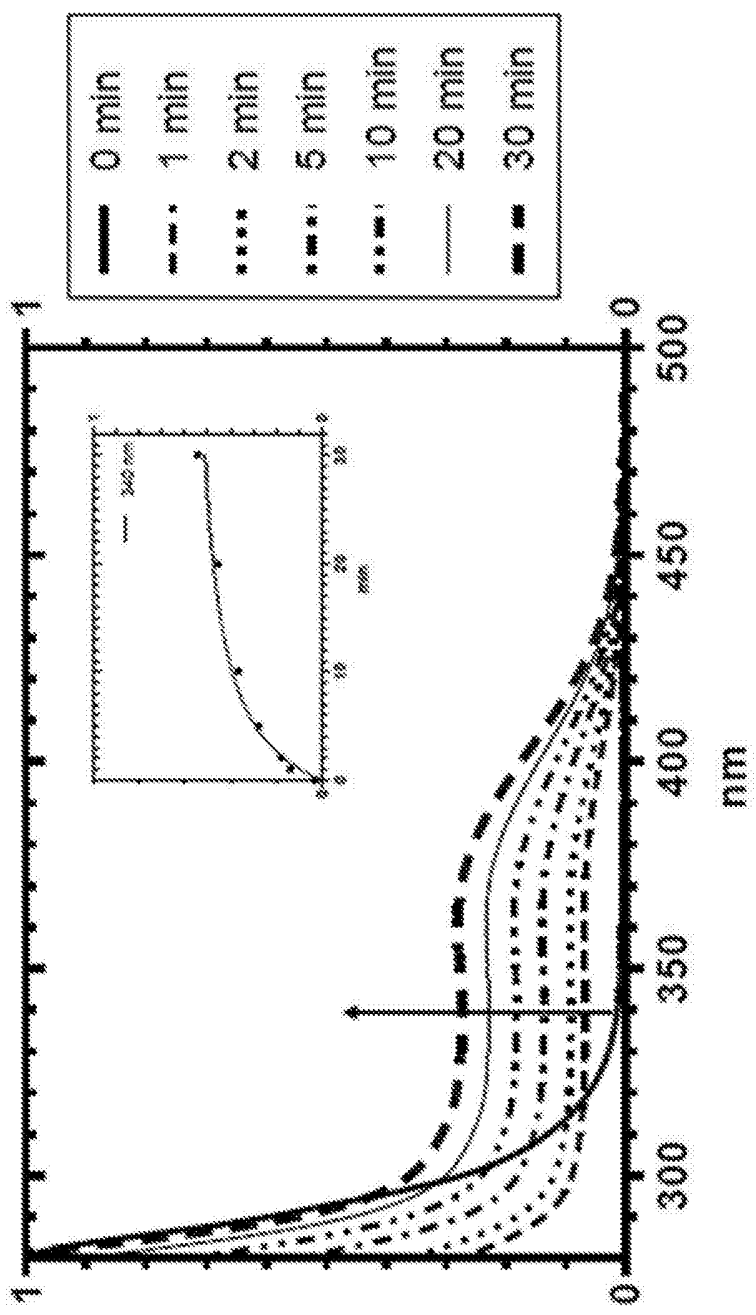


FIG. 12