

República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia, Ministério  
do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0809024-6 A2**



\* B R P I 0 8 0 9 0 2 4 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 19/03/2008  
**(43) Data da Publicação: 23/09/2014**  
**(RPI 2281)**

**(51) Int.Cl.:**  
C08G 77/455  
C08G 77/458  
C09D 183/10  
C08G 18/28  
C08G 69/42

---

**(54) Título:** COMPOSTOS DE POLIAMIDA  
POLISSILOXANO

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 19/03/2007 DE 10 2007 012 908.6

**(73) Titular(es):** Momentive Performance Materials GMBH

**(72) Inventor(es):** Gunnar Hoffmueller, Horst Lange, Karl-Heinz Sockel, Roland Wagner

**(74) Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT EP2008053311 de  
19/03/2008

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/113831 de  
25/09/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "COMPOSTOS DE POLIAMIDA POLISSILOXANO".

A presente invenção refere-se a novos compostos de poliamida-polissiloxano, ao processo para sua preparação, seu emprego, precursores para sua preparação, assim como a composições reativas que contêm esses precursores.

É amplamente conhecida a reação de di-isocianatos à base de hidrocarboneto com diaminas à base de hidrocarboneto ou dióis à base de hidrocarboneto para formar poliureias ou poliuretanos. O processamento de isocianatos, aminas ou álcoois de elevada funcionalidade, leva a produtos reticulados.

Um ponto de vista essencial na preparação deste tipo de polímeros é a preparação de pré-polímeros estáveis ao armazenamento, facilmente manuseáveis. Isto é obtido de preferência por desativação temporária de pré-polímeros contendo isocianato com agentes de bloqueio apropriados, tais como lactamas, oximas, pirazóis, aminas estericamente impedidas ou ésteres de ácido malônico (C. Gurtler, M. Homann, M. Mager, M. Schelhaas, T. Stingl, Farbe & Lack, 110º ano, 12/2004, 34-37). A desvantagem dessas estratégias de bloqueio é que, sob as condições de formação das poliureias finais ou produtos da dissociação de poliuretanos voláteis, os agentes de bloqueio originados são liberados.

Para superar essa desvantagem foram desenvolvidos agentes de bloqueio à base de cetonas cíclicas, que são ligadas ao polímero final. Aqui não são desprendidos produtos de decomposição.

Assim, a US 6 827 875 descreve a reação de cetonas cíclicas, de preferência ciclopantanona-2-carboxietil éster (CPEE) com di-isocianatos para formar pré-condensados reativos, que reagem com hidrocarbonetos contendo grupos hidroxila ou grupos amino para formar os polímeros finais com formação de compostos éster ou amida. A US 2004/0030086 descreve poliéster polióis, policarbonato polióis e poliacrilato polióis, como compostos de poli-hidróxi, para empregos em lacas. A US 2004/0147704 recomenda, especialmente para sistemas endurecidos à temperatura ambiente, o

emprego de poliéteres modificados por isocianato em combinação com hidrocarbonetos contendo grupos amino. De acordo com a US 2006/0069255 pode-se controlar a reatividade do sistema através do emprego de aminoálcoois na última etapa de polimerização. Na US 2004/0133035 é tratado o emprego de pós endurecedores para preparação de lacas livres de solvente. De acordo com a US 2004/0132909 pode-se adicionar, aos pré-polímeros livres de produtos de dissociação, monômeros acrilato que são então reticuláveis por irradiação.

A desvantagem comum das recomendações mencionadas é que elas não sugerem nada acerca da introdução dos segmentos desejados das poliorganossiloxanos.

Copolímeros em bloco de siloxano contendo estruturas de amônio quaternário são em geral conhecidos. Assim por um lado pode se tratar de copolímeros em diblocos do tipo siloxano com unidades de amônio quaternário (DE 33 40 708, EP 282720, US 6 240 929, US 6 730 766). Por outro lado foram desenvolvidos copolímeros em triblocos, que tratam-se da combinação de siloxano, unidade de amônio quaternário e bloco de poliéter (WO 02/10256, WO 02/10257, WO 02/10259, WO 2004/ 090007, WO 03/078504, WO 2004/041912, WO 2004/042136).

Na GB 1128642 é descrita a reação de siloxanos com terminação de amino ou hidróxi com di-isocianatos, sendo que concomitantemente ou em seguida, podem ser introduzidos grupos iônicos, por exemplo grupos amônio quaternários. A reação de siloxanos com terminação de amino ou hidróxi com di-isocianatos leva a etapas intermediárias com terminação de isocianato que então reagem, por exemplo com diaminas ou triaminas primárias-terciárias, com o que o grupo amino terciário é quaternizado. É possível reagir etapas intermediárias com terminação de isocianato com oligoetilenoglicóis como prolongadores de cadeia hidrófilos o que, entretanto, leva a um consumo de grupos isocianato, que então não estão mais à disposição para a reação com diaminas primárias-terciárias. Em consequência a quantidade de grupos amônio quaternários introduzíveis cai. A desvantagem dessa solução é que assim não pode ocorrer um ajuste flexível da estrutura às exi-

gências concretas do produto, abrangendo amplos limites.

Além disso, sabe-se reagir siloxanos com terminação de grupos amino com di-isocianatos à base de hidrocarboneto para formar copolímeros em dois blocos contendo grupos uréia (US 2006/036055 e Silicone, Chemie und Technologie, editora Vulkan, Essen, 1989, páginas 94-96). São igualmente descritos derivados de uretano análogos (US 2004/087752).

É igualmente estado da técnica, reagir poliéteres, poliésteres, poliuretanos com terminação de OH com isocianatossilanos que, sob condições de emprego, condensam na presença de umidade para formar reticulados de siloxano (DE 103 28 844, DE 103 30 288, US 2004/087752).

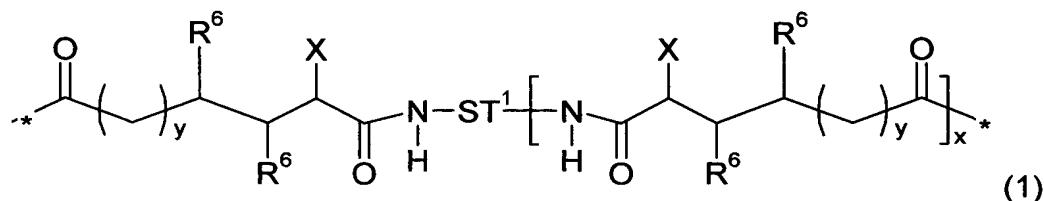
Essas sugestões objetivas quanto à introdução de estruturas de siloxano em copolímeros em bloco apresentam duas desvantagens essenciais. O usuário final deve empregar matérias-primas de alto peso molecular com as respectivas propriedades, tais como viscosidade elevada, que tem como pré-condição uma respectiva técnica de equipamentos mecânicos. Ou são introduzidos materiais com grupos alcoxissilano, sendo que a formação anterior ao local dos polímeros está ligada à presença de água, o que em muitos casos é indesejado, e que só pode ser muito dificilmente reproduzível. Os reticulados de T-siloxano rígidos originados ( $T = R - SiO_{3/2}$ ) não são apropriados para o ajuste de um caráter de siloxano definido do polímero final. Assim, foi tarefa da invenção colocar à disposição copolímeros em bloco com participação de segmentos contendo siloxano que, a partir de pré-etapas estáveis ao armazenamento, no caso de emprego, podem reagir objetivamente formando os polímeros desejados.

Uma outra tarefa da invenção foi colocar à disposição copolímeros em bloco de siloxanos contendo grupos amônio quaternários, que por um lado permitem uma adaptação, em grandes extensões, da estrutura às exigências concretas do produto, e com os quais por outro lado sob a influência de interações entre doador - receptor, pode ser exercida influência nas propriedades essenciais do produto por meio de grupos amida, grupos uréia e grupos uretano.

A presente invenção coloca à disposição novos compostos de

poliamida-polissiloxano, que podem reagir em pré-etapas estável objetivamente no caso de emprego para formar os desejados compostos de poliamida-polissiloxano. Os novos compostos de poliamida-polissiloxano são preparados facilmente, seguramente e objetivamente e dispõem de novas 5 propriedades interessantes.

A invenção refere-se a novos compostos de poliamida-polissiloxano, contendo pelo menos um elemento estrutural de fórmula (1):



na qual

\* Simboliza uma valência livre,

10 X é um grupo que atrai elétrons,

Os radicais  $\text{R}^6$  podem ser iguais ou diferentes e são selecionados a partir de hidrogênio e radicais hidrocarboneto de cadeia linear, cílicos ou ramificados, saturados, insaturados ou aromáticos com até 40 átomos de carbono, que podem conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)-, 15 -NH- e -NR<sup>3</sup>-, onde

$\text{R}^3$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 40 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de -O-, -C(O)- e -NH-, e, onde os radicais  $\text{R}^6$  são de preferência hidrogênio,

20 ST<sup>1</sup> é um radical hidrocarboneto divalente até tetravalente, de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>- e uma unidade de polissiloxano com 2 até 1000 átomos de silício, onde  $\text{R}^3$  é conforme acima definido,

25 Y é 0 até 5, de preferência é 1, e

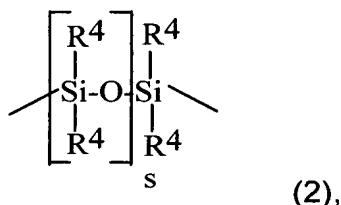
X é 1 até 3, de preferência é 1 ou 2,

ou seus compostos de adição ácidos.

O termo compostos de adição ácidos significa, de acordo com a

invenção, particularmente compostos salinos, que são obtidos por protonização de grupos básicos na molécula, como particularmente grupos amino opcionalmente disponíveis, por exemplo por reação com ácidos inorgânicos ou orgânicos.

- 5 O composto poliamida-polissiloxano da invenção pode ser construído de modo linear ou ramificado. Com  $x > 1$  são obtidas estruturas ramificadas. De acordo com a invenção ele abrange, em particular, apenas estruturas lineares ( $x = 1$ ) e nos compostos tanto podem estar presentes estruturas lineares como também ramificadas ( $x = 1$  e  $x > 1$ ).
- 10 Nos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção elementos estruturais de polissiloxano obrigatoriamente presentes apresentam de preferência a fórmula (2):



na qual

- 15  $R^4$  representa um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cíclica, ou ramificada, saturado, insaturado ou aromático com até 20 átomos de carbono, e

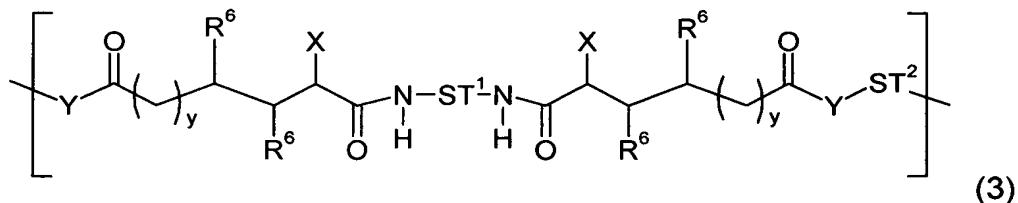
$S = 1$  até 999 de preferência 1 até 999, mais preferido 1 até 99, sendo que pelo menos um dos grupos  $ST^1$ ,  $ST^2$  ou  $ST^4$  contém o radical poliorganossiloxano de fórmula (2).

- 20 Os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção apresentam no meio de preferência pelo menos dois elementos estruturais de fórmula (1).

Além disso, os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção apresentam em média pelo menos dois, de preferência pelo menos três elementos estruturais de polissiloxano de fórmula (2).

Os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção apresentam, além disso, de preferência um, mais preferido dois, ain-

da mais preferido três unidades de repetição da fórmula (3):



na qual

$\text{X}$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{ST}^1$  e  $\text{y}$  são conforme definido acima, e

$\text{Y}$  é escolhido de  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  e  $-\text{NR}^2-$ , sendo que

5  $\text{R}^2$  é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cíclica ou ramificada, saturado, insaturado ou aromático com até 40 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{NH}-$  e  $-\text{NR}^3$ , onde  $\text{R}^3$  é conforme acima definido, e

10  $\text{ST}^2$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramifi-

ficado, saturado, insaturado ou aromático com até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{NH}-$ ,

$\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ | \\ \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$  e uma unidade de polissiloxano com 2 até 1000 átomos de silício, onde

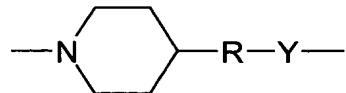
15  $\text{R}^5$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$  e  $-\text{NH}-$ , ou  $\text{R}^5$  é um radical divalente, que forma estruturas cílicas dentro do radical  $\text{ST}^2$ ,

20 ou  $\text{Y}$  é nitrogênio e juntamente com  $\text{ST}^2$  forma uma estrutura heterocíclica, que resulta particularmente do emprego de diaminas cílicas, como piperazina, de modo que  $-\text{Y}-\text{ST}^2-\text{Y}-$  por exemplo apresenta a seguinte estrutura:



; essa variante engloba assim também o caso em que a estrutura heterocíclica abrange apenas um radical  $\text{Y}$ , de modo que

-Y-ST<sup>2</sup>-Y- por exemplo apresenta a seguinte estrutura, isto é, derivados de piperidina:



Nos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção o grupo X que atrai elétrons é escolhido de preferência de -Z-R<sup>1</sup>, onde R<sup>1</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 40 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)-, -NH- e -NR<sup>3</sup>-, onde R<sup>3</sup> é conforme acima definido, e onde

Z é escolhido de -C(O)-O-, -SO<sub>2</sub>-, -NO<sub>2</sub>, -P(O)(OR<sup>4</sup>)<sub>2</sub>, -CN, -NC, e  
10 -C(O)-.

Particularmente preferido X representa um radical éster de fórmula -C(O)-O-R<sup>1</sup>, onde R<sup>1</sup> é conforme acima definido, e mais preferido X é escolhido de um grupo metiléster de ácido carboxílico e um grupo etiléster de ácido carboxílico.

15 Nos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção R<sup>6</sup> representa de preferência hidrogênio.

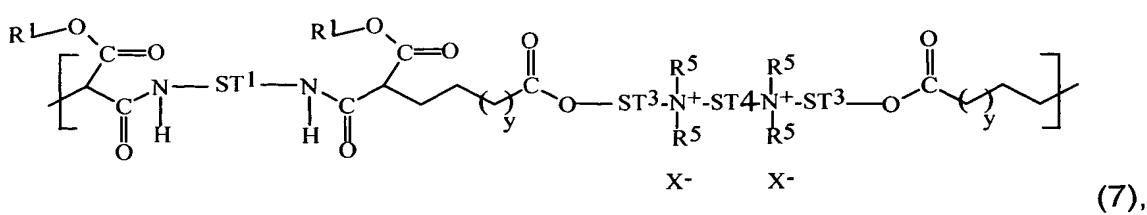
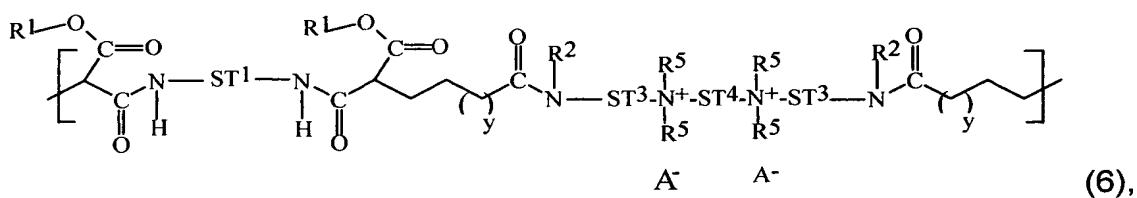
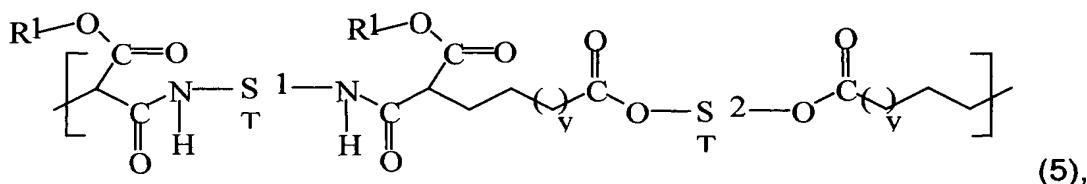
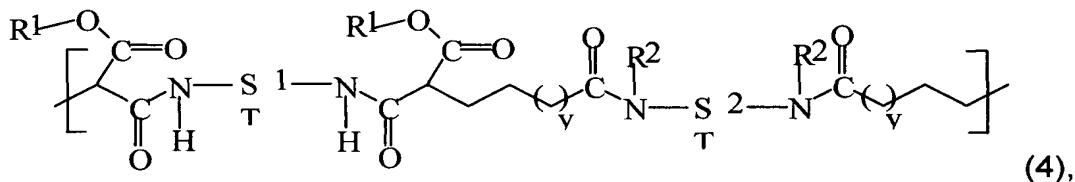
Em uma forma de execução preferida a invenção refere-se a compostos lineares de poliamida-polissiloxano, nos quais x = 1. Este tipo de compostos de poliamida-polissiloxano lineares da invenção são utilizados de preferência em usos nos quais é necessária uma boa miscibilidade ou dispersibilidade em meios aquosos. Estes tipos de usos englobam particularmente o emprego como amaciante de fibras, particularmente em agentes de lavagem, produtos para os cuidados dos tecidos, agentes para acabamento de produtos têxteis, agentes para modificação de plásticos termoplásticos.

25 Em uma outra forma de execução preferida, a invenção refere-se a compostos de poliamida-polissiloxano ramificados, nos quais x = 1, e x > 1. Estes tipos de compostos de poliamida-polissiloxano que apresentam os elementos estruturais da invenção são particularmente necessários para aqueles usos nos quais são preparados revestimentos duroplásticos ou os

elastômeros de compostos de poliamida-polissiloxano da invenção.

Em uma outra forma de execução do composto de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, este apresenta grupos amino, grupos amino protonados e/ou grupos amônio quaternários. É particularmente preferida a presença de grupos amônio quaternários que servem particularmente para o ajuste das propriedades hidrofilas ou substantivas, que são particularmente vantajosas no emprego de composições aquosas.

Compostos de poliamida polissiloxano particularmente preferidos da invenção apresentam uma mas particularmente também várias unidades de repetição das seguintes fórmulas:



nas quais  $R^1$ ,  $ST^1$ ,  $ST^2$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $y$  são como definidos acima,

$ST^3$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramifi-

ficado, saturado, insaturado ou aromático com 2 até 100 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3-</sup>, e

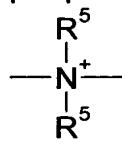
- ST<sup>4</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3-</sup> e uma unidade de polissiloxano com 2 até 1000 átomos de silício, e

A<sup>-</sup> é um ânion inorgânico ou orgânico.

- Os compostos de poliamida-polissiloxano preferidos da invenção apresentam uma ou mais ou todas as seguintes definições preferidas:

ST<sup>1</sup> é um radical hidrocarboneto divalente de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com até 200 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3-</sup> e uma unidade de polissiloxano com 2 até 200 átomos de silício,

ST<sup>2</sup> é um radical hidrocarboneto divalente de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com até 200 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-,

-C(O)-, -NH-, -NR<sup>3-</sup>,  e uma unidade de polissiloxano com 2 até 200 átomos de silício,

R<sup>2</sup> é H ou um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 10 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de -O-, -C(O)-, -NH- e -NR<sup>3-</sup>,

- y é 0 até 3,

ST<sup>4</sup> é um radical hidrocarboneto divalente, de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com até 200 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3-</sup> e uma unidade de poliorganossiloxano com 2 até 200 átomos de silício,

sendo que pelo menos um dos grupos ST<sup>1</sup>, ST<sup>2</sup> ou ST<sup>4</sup> contém o radical poliorganossiloxano da fórmula (2).

ST<sup>3</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com 2 até 20 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>-,

R<sup>3</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 10 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)- e -NH-,

R<sup>4</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 9 átomos de carbono,

R<sup>5</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 25 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)- e -NH-, ou

R<sup>5</sup> é um radical divalente, que forma estruturas cíclicas dentro do radical ST<sup>2</sup>,

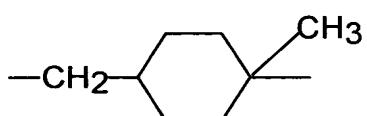
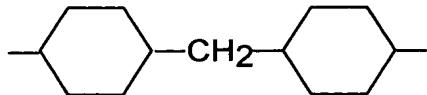
R<sup>6</sup> é hidrogênio,

A<sup>-</sup> é selecionado de halogeneto, como cloreto ou brometo, sulfato, fosfato, carboxilato, sulfato de alquila e sulfonato.

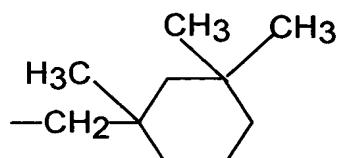
Em uma forma de execução preferida da invenção o radical ST<sup>1</sup> é selecionado de:

radicais hidrocarboneto divalentes, de cadeia linear, com até 15 átomos de carbono, como por exemplo hexametileno,

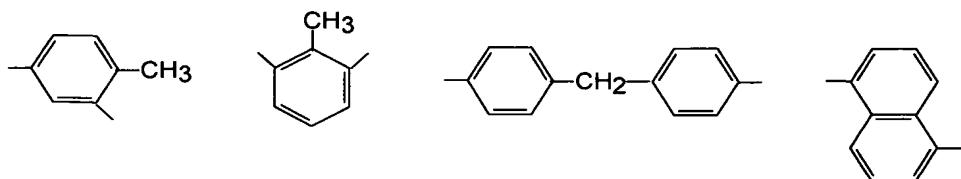
radicais hidrocarboneto divalentes, cílicos com até 15 átomos de carbono, como por exemplo



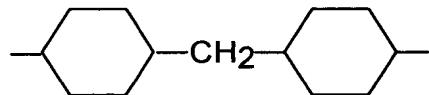
ou



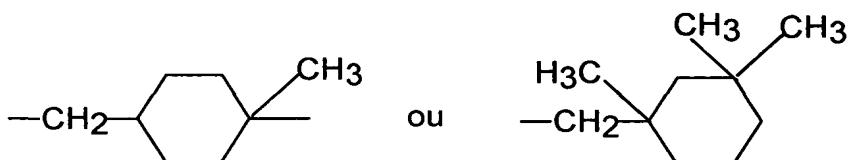
radicais hidrocarboneto divalentes, aromáticos com até 15 átomos de carbono, como por exemplo à base de 2,4-toluíla, 2,6-toluíla, estruturas bis-fenilmetano e naftileno das fórmulas:



- ST<sup>1</sup> são particularmente estruturas que por um lado se derivam  
5 diretamente de isocianatos difuncionais e de mais alta funcionalidade. Especialmente preferidos entre estruturas difuncionais são radicais hidrocarboneto divalentes, de cadeia linear com até 15 átomos de carbono, por exemplo hexametileno, radicais hidrocarboneto divalentes, cíclicos, com até 15 átomos de carbono, por exemplo à base de estruturas bis-ciclo-hexil metano ou  
10 isoforona

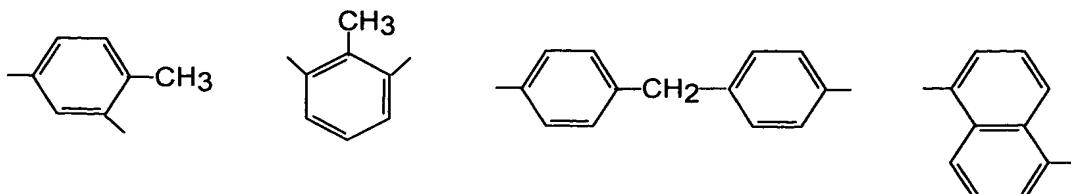


radicais hidrocarboneto divalentes, ramificados, com até 15 átomos de carbono, por exemplo à base de estruturas de metilciclo-hexila ou isoforona.

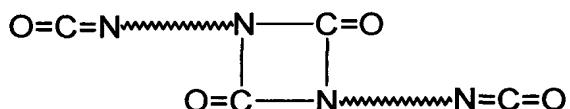


radicais hidrocarboneto divalentes, aromáticos com até 15 átomos de carbono, por exemplo à base de 2,4-toluíla, 2,6-toluíla, estruturas bis-fenilmetano

- 15 e naftileno



- Os respectivos materiais de partida particularmente preferidos sob os di-isocianatos são hexametileno di-isocianato, isoforona di-isocianato, bis-(4-isocianato-ciclo-hexil)-metano, toluleno-2,4-di-isocianato, toluleno-2,6-di-isocianato, bis-(4-isocianato-fenil)metano, naftileno-1,5-di-isocianato,
- 5 1,3-di-isocianato-4-metilciclo-hexano, 5-metil-1,9-di-isocianato nonano, 2,4-dimetil-1,8-di-isocianato octano, 2-metil-1,5-di-isocianato pentano e 2-etil-1,4-di-isocianato butano.
- Além disso, no quadro da invenção, deve-se empregar as seguintes subestruturas de uretdiona, que apresentam di-isocianatos contendo
- 10 a seguinte unidade



- Um exemplo aqui é o dímero isoforona di-isocianato. Essas moléculas de partida são obtidas de preferência por dimerização correspondente, de preferência, de di-isocianatos (H.J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, Journal f. Prakt. Chemie 336 [1994], 185-200; H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, 15 Farbe + Lack 100 [1994], 330-336).

Além disso, no quadro da invenção deve-se empregar isocianatos de mais alta funcionalidade para formação do radical hidrocarboneto ST<sup>1</sup>. Exemplos são: tris-(4-iso-cianatofenil)-metano (Desmodur® R Bayer AG), o produto da reação de trimetilolpropano e toluleno-2,4-di-isocianato/toluleno-2,6-di-isocianato (Desmodur® L, Bayer AG) e o produto da trimerização de hexametileno di-isocianato (Desmodur® L, Bayer AG) e o produto da trimerização de di-isocianato de hexametileno (Desmodur® N3400 Bayer AG).

Os radicais de hidrocarboneto ST<sup>1</sup> em uma outra forma preferida de execução são estruturas mais complexas, que se derivam de pré-polímeros funcionalizados com  $\alpha,\omega$ -isocianato.

Esses pré-polímeros funcionalizados com  $\alpha,\omega$ -isocianato tratam-se, de preferência produtos de reação de

- de dióis com di-isocianatos
- poliéteres com terminação de OH, de preferência poliéteres à

base de óxido de etileno e óxido de propileno com di-isocianatos,

- poliésteres com terminação de OH com di-isocianatos,
- policarbonatos com terminação de OH com di-isocianatos,
- poliacrilatos com terminação de OH com di-isocianatos,

5 Detalhes destes tipos de pré-polímeros contendo pontes de uretano podem ser deduzidos da US 2004/0030086 e da US 2006/0069255.

Alternativamente é possível preparar os pré-polímeros funcionalizados com  $\alpha,\omega$ -isocianato por reação de diaminas com di-isocianatos. De preferência esses pré-polímeros funcionalizados com  $\alpha,\omega$ -isocianato, tratam-se de pro-

10 dutos de reação de

- diaminas com di-isocianatos
- poliéteres com terminação de NH ou NH<sub>2</sub>, de preferência poliéteres à base de óxido de etileno e óxido de propileno com di-isocianatos,
- poliamidas com terminação de NH<sub>2</sub> com di-isocianatos,

15 - uréias com terminação de NH<sub>2</sub> com di-isocianatos.

Exemplos de poliéteres com terminação de amino disponíveis são as Jeffaminas® da série ED (Huntsman Corp.).

A introdução de acordo com a invenção de blocos de siloxano em ST<sup>1</sup> ocorre de preferência em pré-polímeros funcionalizados com  $\alpha,\omega$ -isocianato. Esses pré-polímeros funcionalizados com  $\alpha,\omega$ -isocianato conten-

20 do siloxano são de preferência preparados por reação de

- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -aminoalquila com di-isocianatos,
- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -hidroxialquila com di-isocia-

25 natos.

- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -poliéter com di-isocianatos
- siloxanos finalizadas em  $\alpha,\omega$ -epóxi com di-isocianatos.

A preparação dos siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -aminoalquila correspondentes, siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -hidroxialquila, siloxano

30 com terminação de  $\alpha,\omega$ -poliéter, siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -epóxi é estado da técnica (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, páginas 89-90 e 120).

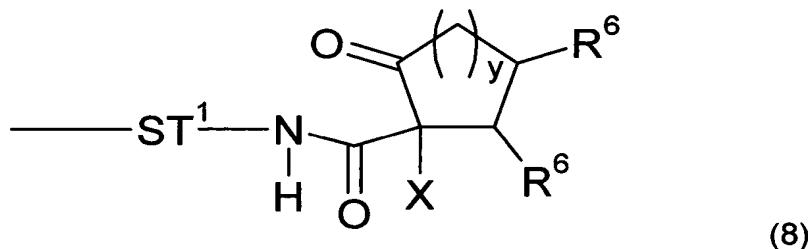
Além disso, no quadro da invenção emprega-se pré-polímeros de isocianato à base de siloxano de alta funcionalidade para formação do radical hidrocarboneto ST<sup>1</sup>.

Para sua síntese, os siloxanos do tipo de pente ou com termina-  
5 ção

$\alpha,\omega$  e siloxanos do tipo de pente, substituídos por aminoalquila, hidroxialquila, poliéter ou epóxi, são reagidos com di-isocianatos.

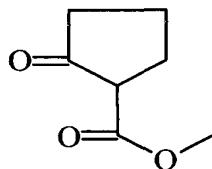
No quadro da invenção, é prevista a formação dos pré-polímeros com terminação de isocianato opcionalmente por catalisação. Catalisadores 10 apropriados são, por exemplo, octoato de estanho (II), laurato de dibutilestanho (II), aminas terciárias, como trietilamina, e DABCO (US 2004/0147744).

Para introdução do elemento estrutural

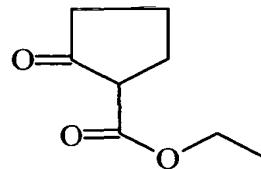


os pré-polímeros anteriormente tratados finalizados em isocianato são reagidos com cetonas cíclicas ácidas CH substituídas do estado da 15 técnica (US 6 827 875).

Cetonas cíclicas preferidas são ciclopantanona-2-carboximetil-éster (CPME) e ciclopantanona-2-carboxietil éster (CPEE).



CPME



CPEE.

Essa reação pode ocorrer, opcionalmente, na presença de catalisadores. Catalisadores apropriados são, entre outros, carbonato de sódio, 20 aminas, tais como DABCO, e sais de zinco, tais como etil-hexanoato de zinco (II) (US 2004/0147704).

Como resultado da reação são formados intermediários bloqueados contendo ST<sup>1</sup>. Esses intermediários podem ser levados à reação com parceiros apropriados contendo ST<sup>2</sup>.

- Os parceiros contendo ST<sup>2</sup> não se tratam, no caso de copolímeros em bloco quaternizados em uma forma de execução preferida, de substâncias à base de hidrogênio  $\alpha,\omega$ -hidróxi-funcionalizadas ou substâncias amino funcionalizadas.
- De preferência trata-se de
- dióis de hidrocarboneto
- 10 - poliéteres com terminação de OH, de preferência poliéteres à base de óxido de etileno e óxido de propileno,
- poliésteres com terminação de OH,
  - policarbonatos com terminação de OH e,
  - poliacrilatos com terminação de OH.
- 15 Alternativamente trata-se de substâncias que portam grupos amino primários e/ou secundários, de preferência
- diaminas de hidrocarboneto
  - amino álcoois, tais como etanolamina
  - poliéteres com terminação de NH ou NH<sub>2</sub>, de preferência poliéteres à base de óxido de etileno e óxido de propileno,
- 20 - poliamidas com terminação de NH<sub>2</sub>,
- uréias com terminação de NH<sub>2</sub>.
- Exemplos de poliéteres com terminação de amino comercialmente disponíveis são as Jeffaminas® da série ED (Huntsman Corp.).
- 25 Em uma outra forma de execução, os radicais hidrocarboneto ST<sup>2</sup> tratam-se de estruturas mais complexas, que se derivam de pré-polímeros  $\alpha,\omega$ -hidróxi-funcionalizados. Esses pré-polímeros  $\alpha,\omega$ -hidróxi-funcionalizados tratam-se de produtos de reação de
- dióis com di-isocianatos
- 30 - poliéteres com terminação de OH, de preferência poliéteres à base de óxido de etileno e óxido de propileno com di-isocianatos,
- poliésteres com terminação de OH com di-isocianatos,

- policarbonatos com terminação de OH com di-isocianatos,
- poliacrilatos com terminação de OH com di-isocianatos.

Alternativamente é possível, preparar os pré-polímeros com funcionalidade  $\alpha,\omega$ -amino contendo grupos amino primários e/ou secundários,

5 por reação de diaminas com di-isocianatos.

De preferência esses pré-polímeros com funcionalidade  $\alpha,\beta$ -amino tratam-se de produtos de reação de

- diaminas com di-isocianatos
- poliéteres com terminação de NH ou NH<sub>2</sub>, de preferência polié-

10 teres à base de óxido de etileno e óxido de propileno com di-isocianatos,

- poliamidas com terminação de NH<sub>2</sub> com di-isocianatos,
- uréias com terminação de NH<sub>2</sub> com di-isocianatos,

Exemplos de poliéteres com terminação de amino comercialmente disponíveis são as Jeffaminas® da série ED (Huntsman Corp.).

15 A introdução de acordo com a invenção de blocos de siloxano em ST<sup>2</sup> no caso de copolímeros em bloco quaternizados ocorre de preferência em

- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -aminoalquila, contendo grupos amino primários e/ou secundários

20 - siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -hidroxialquila,

- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -poliéter.

A preparação dos siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -aminoalquila encontrados em ST<sup>2</sup>, siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -hidroxialquila, siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -poliéter está descrito no estado da técnica

25 (Silicone, Chemie und Technologie, editora Vulkan, Essen 1989, páginas 85-90 e 120).

Em uma outra forma de execução a introdução de blocos de siloxano em ST<sup>2</sup> ocorre através de pré-polímeros com funcionalidade  $\alpha,\omega$ -hidróxi ou  $\alpha,\omega$ -NH<sub>2</sub>, a saber com funcionalidade NH.

30 Esses pré-polímeros contendo siloxano são de preferência preparados por reação de

- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -aminoalquila com di-isocia-

natos,

- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -hidroxialquila com di-isocianatos,
- siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -poliéter com di-isocianatos.

5 Além disso, no quadro da invenção cabe o emprego de substâncias à base de hidrocarboneto ou à base de siloxano de alta funcionalidade para formação do radical ST<sup>2</sup>. Esses materiais contêm mais do que duas funções hidroxila ou amino primárias e/ou secundárias.

10 Exemplos de substâncias à base de hidrocarboneto de alta funcionalidade são glicerina, pentaeritritol, sorbitol, os etoxilatos dos álcoois mencionados de maior valência, tris-(2-aminoetil)-amina e os alcoxilatos com terminação de NH<sub>2</sub> da série T-Jeffamina (Huntsman Corp.).

15 Substâncias à base de siloxano de alta funcionalidade apropriadas com substituição hidroxila  $\alpha,\omega$ -hidroxila na forma de pente podem ser obtidas por exemplo por adição de álcool alílico, butinodiol para formar e os alcoxilatos de álcool alílico ou butinodiol em siloxanos SiH correspondentes.

20 Outras substâncias à base de siloxanos de alta funcionalidade apropriadas com substituição de tipo de pente de  $\alpha,\omega$  e/ou NH<sub>2</sub> e/ou NH contêm, por exemplo, unidades de aminopropila e aminoethylaminopropila. Unidades apropriadas podem, além disso, ser obtidas por abertura de estruturas epóxido com NH<sub>3</sub> ou aminas primárias.

É essencial, que a funcionalidade dessas substâncias à base de hidrocarboneto ou à base de siloxano de alta funcionalidade seja maior/igual a 3.

25 As reações dos pré-polímeros em bloco com as pré-etapas formadoras da unidade ST<sup>2</sup> aminofuncional ou hidroxifuncional, estão de preferência na faixa da temperatura ambiente até 160°C, de preferência 140°C. Os tempos de reação importam em alguns minutos até algumas horas.

30 Cabe no quadro da invenção catalisar a reação dos pré-polímeros bloqueados com cetonas cíclicas, que apresentam grupos da fórmula (8) contendo ST<sup>1</sup>, com as pré-etapas formadoras de ST<sup>2</sup> amino funcionais ou hidroxifuncionais para a reação. Catalisadores apropriados são, por

exemplo, dilaurato de dibutilestanho, etil-hexanoato de zinco - 2 e etil-hexanoato de bismuto-2 (US 6 827 875).

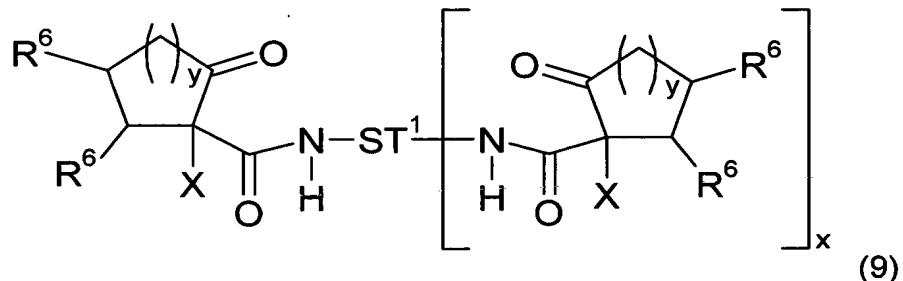
Tempos de reação, temperaturas de reação, o emprego de catalisadores e a reação objetivada dependem de modo particular do tipo dos grupos amino e grupos hidroxila nos precursores formadores de ST<sup>2</sup>. Em geral os grupos amino primários reagem mais facilmente do que os grupos amino secundários. A reação de grupos hidroxila exige frequentemente adicionalmente a presença de um catalisador.

Cabe no quadro da invenção realizar a sequência de reação total ou etapas parciais individuais sem solvente ou até mesmo na presença de solventes. Solventes preferidos são solventes de laca típicos, como acetato de metoxipropila, acetato de butila, tolueno.

Como resultado da sequência total de reação apresentada são obtidos copolímeros em bloco de poliamida ou poliamida - poliéster, que pelo menos em um dos elementos estruturais ST<sup>1</sup> e/ou ST<sup>2</sup> dispõem de unidades de siloxano.

A invenção refere-se, além disso, à preparação dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção.

Segundo uma primeira variante um composto de fórmula (9)



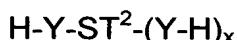
na qual x, y, X, R<sup>6</sup> e ST<sup>1</sup> são conforme acima definidos,

é reagido com um composto de fórmula H-Y-ST<sup>2</sup>-Y-H, na qual Y e ST<sup>2</sup> são conforme acima definidos, com a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup> e/ou ST<sup>2</sup> contém um radical polixiloxano, opcionalmente em um solvente e opcionalmente na presença de um catalisador.

Dependendo do radical Y (-O-, -S- e -NR<sup>2</sup>-) empregado são formados na abertura do anel grupos éster, grupos tioéster e/ou grupos amida.

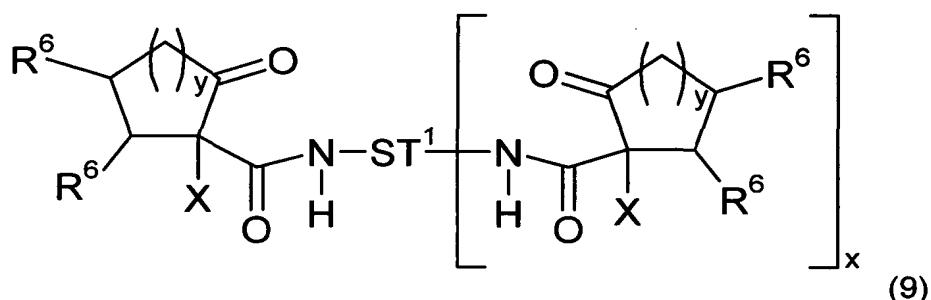
O emprego de compostos nos quais  $x > 1$  leva naturalmente à formação de estruturas ramificadas. De acordo com a invenção a introdução de estruturas ramificadas também é possível através do emprego de compostos polifuncionais do tipo

5



onde  $x > 1$ .

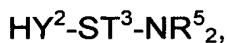
Em uma segunda variante do processo de acordo com a invenção o composto de fórmula (9)



na qual  $x$ ,  $y$ ,  $X$ ,  $R^6$  e  $ST^1$  são conforme acima definidos,

10

é reagido com um composto de fórmula



na qual  $ST^2$ ,  $Y^2$  e  $R^5$  são conforme acima definidos,

e um composto de fórmula



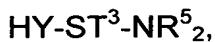
15

$Q$  é um radical passível de alquilação com um grupo amino, e  $ST^{4v}$  juntamente com  $Q$  forma com a parte molecular anteriormente descrita após a reação de quaternização o radical  $ST^4$ ,

com a condição de que pelo menos um dos radicais  $ST^1$ ,  $ST^3$  e/ou  $ST^4$  abrange um radical poliorganossiloxano.

20

O emprego dos compostos "assimétricos" de fórmula



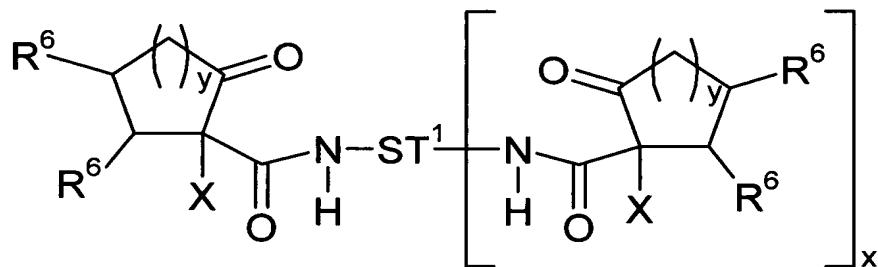
serves, particularmente nesta variante no radical  $\text{HY}^-$ , para realizar a abertura do anel da cetona cíclica, enquanto o radical  $-\text{NR}^5_2$  de preferência está sujeito a alquilação.

25

$R^5$  nesta variante oportunamente não é hidrogênio, já que o radical  $-\text{NR}^5_2$  então também tem capacidade de abertura da cetona cíclica, e a

amida resultante não é mais disponível para uma reação de quaternização.

Também é naturalmente possível preparar, a partir da reação do composto



com um excesso do composto

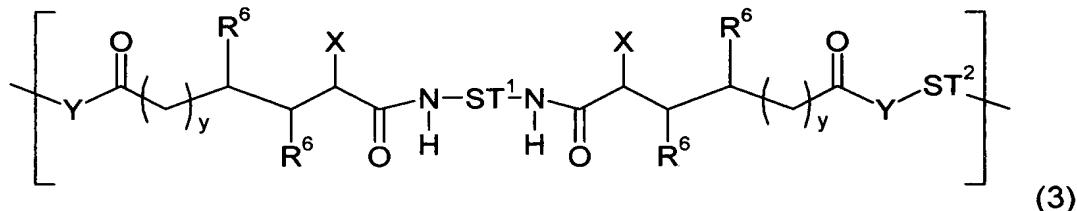
5  $\text{HY}^2\text{-ST}^3\text{-NR}^5_2$ ,

onde  $\text{R}^5$  então também pode ser hidrogênio, um composto com terminação de amina, que em seguida é reagido com

$\text{Q-ST}^4\text{V-Q}$ ,

sendo que neste caso, já que o grupo terminal  $-\text{NR}^5_2$  é um grupo amino primário ou secundário, não necessariamente ocorre uma quaternização.

Entretanto é preferido que  $\text{R}^5$  nesta variante não seja hidrogênio, particularmente não seja alquila, de modo que desta forma são formados compostos com unidades repetidas de fórmula (3)



nas quais os substituintes são conforme acima definidos, sendo que  $\text{ST}^2$  a-

15 qui forma um radical de fórmula

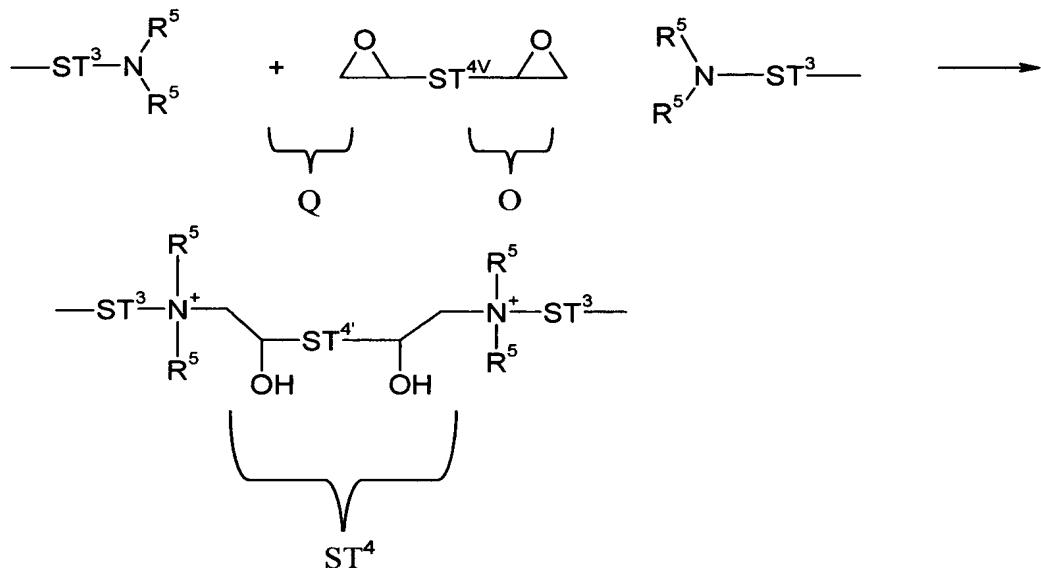
$$\text{ST}^3\text{-N}^+(\text{R}^5)_2\text{-ST}^4\text{-N}^+(\text{R}^5)_2\text{-ST}^3\text{-}$$

de modo que se formam compostos com as unidades de repetição da fórmula (3) com grupos amônio quaternários, isto é são formados grupos iônicos, que emprestam aos compostos por exemplo uma capacidade hidrofila ou

20 capacidade de adesão sobre superfícies correspondente.

Os radicais Q passíveis de quaternização referentes à alquilação dos grupos amino são de preferência escolhidos entre os grupos epóxi e grupos halogenoalquila.

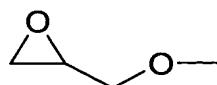
- Para ilustração do radical  $ST^{4V}$  serve o seguinte exemplo, no 5 qual é reagido um composto de diepóxi:



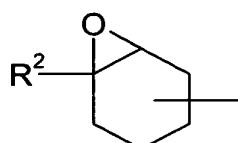
- 10  $ST^4$  também é formado a partir de  $ST^{4V}$  e a partir das partículas moleculares resultantes dos grupos epóxi.

De modo análogo podem ser empregados compostos de di(halogenoalquila) como composto Q- $ST^{4V}$ -Q quaternizantes.

- 15 Os radicais Q de grupos amino passíveis de alquilação são de preferência escolhidos entre os grupos epóxi e grupos halogenoalquila. Estruturas contendo grupos epóxi particularmente preferidos são a estrutura de glicidila



e uma estrutura epóxi-ciclo-hexila



Radicais contendo halogenoalquila preferidos são particularmente radicais cloropropila, radicais clorometila e radicais caloroalquilcarbonila.

Os compostos Q-ST<sup>4V</sup>-Q são, por exemplo, escolhidos do grupo que consiste em substâncias com funcionalidade  $\alpha,\omega$ -epóxi. De preferência,

5 os derivados de diepóxido à base de hidrocarboneto tratam-se de

- diepóxidos de hidrocarboneto, por exemplo, vinil ciclo-hexeno-epóxido

- poliéter com terminação de epóxi, de preferência poliéter à base de óxido de etileno e à base de óxido de propileno, por exemplo, poliéter

10 com terminação de glicidila,

- poliéster com terminação de epóxi e

- policarbonato com terminação de epóxi.

Além disso, os compostos Q-ST<sup>4V</sup>-Q, por exemplo, são escolhidos do grupo que consiste em substâncias com funcionalidade de halogênio

15 à base de hidrocarboneto, de preferência cloretos, brometos e dihalogenetos de hidrocarbonetos. De preferência escolhe-se o grupo que consiste em:

- poliéteres com terminação de halogênio, de preferência poliéteres à base de óxido de etileno e óxido de propileno

- ésteres de ácido halogenocarboxílico de hidrocarbonetodióis e

20 poliéteres, de preferência poliéteres à base de óxido de etileno e óxido de propileno, especialmente ésteres de ácido cloroacético, ésteres de ácido cloropropiônico e ésteres de ácido clorobutânico de hidrocarbonetodióis e poliéteres.

A síntese dos ésteres de ácidos clorocarboxílicos particularmente preferidos ocorre de maneira conhecida (Organikum, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 17<sup>a</sup>edição, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, páginas 402-408) por reação dos componentes dióis com os respectivos anidridos de ácido halogenocarboxílico ou cloretos de ácido halogenocarboxílico.

30 Além disso, eles podem ser preparados a partir das pré-etapas de HY-ST<sup>2</sup>-YH correspondentes, tais como pré-polímeros com funcionalidade  $\alpha,\omega$ -hidróxi que são convertidos, em uma forma de execução preferida,

nos compostos Q-ST<sup>4V</sup>-Q correspondentes, tais como ésteres de ácido  $\alpha,\omega$ -halogenocarboxílico, especialmente ésteres de ácido cloroacético, ésteres de ácido cloropropiônico e ésteres de ácido clorobutânico.

- A introdução de blocos de siloxano nos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção ocorre, em uma forma de execução preferida da invenção, com o emprego dos respectivos compostos contendo grupos polissiloxano Q-ST<sup>4V</sup>-Q,
- 5 os quais são de preferência escolhidos de:
- 10 - siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -epóxi, de preferência siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -glicidila e epoxiciclo-hexila
- 15 - siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -halogenoalquila, de preferência siloxanos com terminação de cloropropila e cloropropenila
- siloxanos com terminação de ésteres de ácido  $\alpha,\omega$ -halogenocarboxílico, de preferência ésteres de ácido cloroacético, ácido cloropropiônico e ácido clorobutânico,
- 20 - polietersiloxanos com terminação de ésteres de ácido  $\alpha,\omega$ -halogenocarboxílico, de preferência ésteres do ácido cloroacético, ácido cloropropiônico e ácido clorobutânico.

A preparação de Q-ST<sup>4V</sup>-Q correspondendo aos siloxanos com terminação de  $\alpha,\omega$ -epóxi e  $\alpha,\omega$ -halogenoalquila é descrita no estado da técnica (Silicone, Chemie und Technologie, Vulkan Verlag Essen 1989, páginas 85-90 e 120). A preparação de siloxanos com terminação de ésteres de ácido  $\alpha,\omega$ -halogenocarboxílico pode ocorrer em analogia ao modo de procedimento de acordo com WO 02/10256, Exemplo 1. Aqui SiH siloxanos são reagidos com ésteres de ácido halogenocarboxílico de álcoois olefinicamente ou acetilenicamente insaturados. A preparação dos polietersiloxanos com terminação de ésteres de ácido  $\alpha,\omega$ -halogenocarboxílico pode ocorrer em analogia ao WO 02/10257 Exemplo 1. Aqui SiH siloxanos são reagidos com ésteres de ácido halogenocarboxílico para formar poliéteres olefinicamente ou acetilenicamente insaturados. Alternativamente é possível converter  $\alpha,\omega$ -polietersiloxanos com ácidos halogenocarboxílicos, seus anidridos ou cloretos ácidos (US 5 650 529 O'Lenick).

A escolha de uma substância de alta funcionalidade para introdução de ST<sup>3</sup> pode ser objetivamente utilizada no aspecto de ramificação/reticulação, para ajustar a proporção interna das unidades estruturais ST<sup>1</sup>: ST<sup>4</sup>. Assim o emprego de N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina leva a uma proporção de ST<sup>1</sup>: ST<sup>4</sup> = 1: 2 com a hipótese de um átomo de N central não reativo à substância.

O emprego de N-(3-dimetilaminopropil)N,N-di-isopropanolamina por outro lado leva a uma proporção de ST<sup>1</sup>: ST<sup>4</sup> = 2:1.

As reações dos pré-polímeros contendo ST<sup>1</sup> bloqueados com as pré-etapas formadoras de ST<sup>3</sup> com funcionalidade amino ou hidróxi são realizadas de preferência na faixa da temperatura ambiente até 160°C, de preferência até 140°C. Os tempos de reação são de alguns minutos até algumas horas. Tempos de reação, temperaturas de reação, o emprego de catalisadores e a conversão desejada dependem de maneira particular do tipo dos grupos amino e grupos hidroxila nas pré-etapas formadoras de ST<sup>3</sup>. Em geral vale que grupos amino primários reagem mais facilmente do que grupos amino secundários. A reação de grupos hidroxila requer frequentemente adicionalmente a presença de um catalisador.

Cabe ao quadro da invenção catalisar a reação dos pré-polímeros contendo ST<sup>1</sup> bloqueados com as pré-etapas formadoras de ST<sup>3</sup> com funcionalidade amino ou hidróxi. Catalisadores apropriados são por exemplo dilaurato de dibutilestanho, 2-etyl-hexanoato de zinco e 2-etyl-hexanoato de bismuto (USA 6 827 875).

A invenção refere-se, além disso, ao emprego dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção para preparação de revestimentos, agentes para modificação tensoativa, elastômeros, durômeros, adesivos, preparadores para superfícies metálicas e plásticas, aditivos poliméricos, aditivos de lavagem, agentes reológicos, agentes cosméticos, agentes modificadores de fibra.

Em formulações cosméticas capilares os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção podem exercer particularmente a função dos denominados agentes condicionadores ("condicionadores capila-

res"), isto é, influenciar favoravelmente, em particular as propriedades capilares, tais como maciez, brilho, volume, penteabilidade, etc., sendo que eles podem ser empregados particularmente também em combinação com outros agentes condicionadores, tais como por exemplo poli-alfaolefinas, óleos fluo-

5 rados, ceras fluoradas, borrachas fluoradas, ésteres de ácido carboxílico com pelo menos 10 átomos de carbono, polímeros catiônicos, silicones solúveis ou insolúveis no agente da formulação, óleos minerais, óleos vegetais, e óleos animais e suas misturas como elas podem ser empregadas por exemplo conforme descrito em WO 99/009939.

10 A invenção, além disso, refere-se de preferência ao emprego de compostos de poliamida-polissiloxano para preparação de revestimentos ou agentes para modificação de superfícies rígidas tais como, por exemplo, vidro, cerâmica, ladrilho, cimento e peças de aço, tais como carrocerias de automóveis e corpos de navios (paredes).

15 Além disso, a invenção refere-se de preferência ao emprego dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção para preparação de preparadores para ligação de elastômeros de silicone com outros substratos, como aço, alumínio, vidro, plásticos, tais como resinas epóxido, poliamidas, sulfeto de polifenileno, poliésteres, tais como politereftalatos.

20 Em uma outra forma preferida de execução da invenção, esta refere-se ao emprego de compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção para preparação de agentes de modificação para plásticos termoplásticos, tais como poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poli(met) acrilatos, policarbonatos.

25 Em uma outra forma preferida de execução da invenção, esta refere-se ao emprego de compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção para preparação de modificadores de resiliência a baixa temperatura.

30 A expressão "para preparação de", como é empregada anteriormente, engloba também o caso de que os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção são empregados sozinhos para o emprego

mencionado. Quer dizer, por exemplo, que os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção podem ser empregados de imediato como modificadores de resiliência a baixa temperatura. Eles também podem ser preparados previamente de maneira apropriada por misturação, composta

5 tagem, preparação em batelada mestra.

Além disso, o copolímero de polidiorganossiloxano-uretano pode ser empregado de preferência como constituinte em colas e materiais de vedação, como material básico para elastômeros termoplásticos tais como, por exemplo, invólucros para cabos, mangueiras, vedações, teclados, e para 10 membranas tais como membranas seletivas permeáveis a gás. Um outro emprego dos copolímeros de acordo com a invenção são revestimentos, tais como revestimentos anti-incrustação, revestimentos compatíveis com tecidos, revestimentos à prova de chama e materiais biocompatíveis.

Esse podem servir para cosméticos, produtos para cuidados do 15 corpo, aditivos de tinta, coadjuvantes de produtos de lavagem, formulações desespumantes e agentes para tratamento de produtos têxteis, para modificação de resinas ou modificação de betume.

Outros empregos abrangem material de empacotamento para 20 constituintes eletrônicos, materiais de isolamento ou materiais de blindagem, materiais de vedação em espaços ocos com formação de água de condensação, como aviões, cabines de aviões, navios, automóveis, revestimento antineblina para lentes de faróis (lado interno), vidros para edifícios residenciais, veículos ou aparelhos medicinais assim como aditivos para material de limpeza, detergentes ou produtos para conservação, como aditivos para 25 produtos para os cuidados do corpo, como material de revestimento para madeira, papel e papelão, como agentes para separação de formas, como material biocompatível em empregos medicinais como lentes de contato, como material de revestimento para fibras têxteis ou tecidos têxteis, como material de revestimento para materiais naturais tais como por exemplo couro e peles, como material para membranas e como material para sistemas 30 fotoativos por exemplo para processos litográficos, segurança ótica de dados ou transmissão ótica de dados.

Em uma outra forma de execução preferida da invenção, esta refere-se ao emprego de compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção para preparação de reguladores de viscosidade, agentes antiesfáticos, de componentes de misturação para borrachas de silicone, que podem ser reticulados peroxidicamente ou por hidrosililação (catálise com platina) para formar elastômeros, e lá levam à modificação de propriedades tensoativas, à modificação da difusão de gases, líquidos etc., ou ao comportamento de intumescimento dos elastômeros de silicone, para preparação de amaciadores para fibras têxteis para tratamento de fibras têxteis, antes, durante e após a lavagem de agentes para modificação de fibras naturais e sintéticas, como por exemplo cabelos, fibras de algodão e fibras de síntese, tais como fibras de poliéster e fibras de poliamida assim como tecidos mistos, de agentes de acabamento têxtil, assim como formulações contendo detergentes, tais como agentes de lavagem, produtos detergentes.

A presente invenção refere-se, além disso, a novas formulações detergentes, formulações cosméticas, formulações para tratamento de fibras, que contêm os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção.

Assim os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção podem estar presentes, por exemplo, em formulações detergentes sólidas ou líquidas em frações de cerca de 0,1 a 10% em peso com relação à formulação total, em formulações cosméticas e formulações para tratamento de fibras, tais como agentes para cuidados têxteis, em frações de cerca de 0,1 até 50% em peso relativo à quantidade total da formulação.

De preferência os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção são empregados para tratamento e acabamento de superfícies rígidas, tais como vidro, cerâmica, azulejos, superfícies plásticas, superfícies metálicas, superfícies de tintas, corpos de navios especiais, e carrocerias de automóveis, muito especialmente também em formulações para secagem para máquinas de lavar carros, como colas ou preparadores, de preferência para ligação de elastômeros de silicone com outros substratos, tais como aço, alumínio, vidro, resina de epóxido, poliamida, como modi-

ficadores, por exemplo modificadores de resiliência a baixa temperatura e modificadores de polaridade, para polímeros à base de hidrocarboneto e sistemas elastoméricos à base de silicone, que se baseiam em reticulação peroxídica e catalisada por Pt.

5           Além disso, eles podem ser empregados para tratamento de fibras naturais e sintéticas, como por exemplo algodão, lã, fibras sintéticas à base de poliéster e poliamida, especialmente na forma de produtos têxteis, em agentes especiais para tratamento de fibras, particularmente formulações detergentes contendo agentes tensoativos aniônicos, não-iônicos e  
10          catiônicos, sendo que os compostos de acordo com a invenção podem ser construídos diretamente no agente de lavagem (detergente), separadamente no processo de lavagem corrente, ou dosados após o processo de lavagem, e os substratos tratados fornecem maciez, elasticidade aperfeiçoada e tendência a prega reduzida com obtenção de uma hidrofilia aceitável.

15          Eles podem igualmente servir como constituintes de sistemas amaciantes separados, especialmente à base de agentes tensoativos catiônicos, após a lavagem de fibras e produtos têxteis, como auxiliares para passar à ferro, e produtos para impedir ou para desfazer pregas têxteis.

20          Eles podem, além disso, ser utilizados para acabamento de fibras, especialmente para primeiro acabamento e tratamento por exemplo de algodão, lã, fibras sintéticas à base de poliéster e poliamida, especialmente na forma de produtos têxteis, papéis e madeira.

25          Eles podem, além disso, ser empregados como já mencionado vantajosamente em sistemas cosméticos para tratamento de cabelos e pele.

Locais de emprego particularmente preferidos para os compostos de poliamida e polissiloxano de acordo com a invenção são também de preferência soluções, misturas, emulsões e micro emulsões, particularmente como base para formulações cosméticas.

Os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção podem ser empregados como substância pura, solução, mistura, emulsão ou microemulsão na forma de líquidos, cremes, ou pastas como material de emprego para a preparação de formulações cosméticas apropri-

adas, de acordo com a invenção, de diferentes viscosidades.

O processo para preparação de formulações dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, como por exemplo para o tratamento de substratos, como substratos rígidos ou macios, pode consistir

5 por exemplo das seguintes etapas:

- a) Preparação de uma pré-mistura na forma de soluções, misturas ou emulsões com os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção e
- b) preparação de uma outra mistura com emprego da pré-mistura a) assim como adição de outros agentes tensoativos, coadjuvantes e outros aditivos ou
- c) reunião das etapas a) e b), onde realiza-se a misturação dos constituintes com agitadores, dissolvedores, amassadores, bombas, parafusos de misturação, tubeiras de misturação, dispositivos de emulsificação com baixa emulsão e alta emulsão.

Os processos são executados com as máquinas e aparelhos conhecidos na técnica (Encyclopédia Ullmann), tais como por exemplo toda a forma de agitadores em recipientes apropriados, aparelhos ou dispositivos de misturação, conforme anteriormente descrito. A misturação direta de to-

20 dos os constituintes é possível. Entretanto é preferida a preparação de uma pré-mistura, já que ela leva a uma distribuição mais rápida e melhor e em parte não-tratável, já que os grupos de diferentes materiais por outro lado não podem ser misturados, ou emulsificados, ou dispersos de maneira apropriada, ou apenas misturados, emulsificados ou dispersos entre si a um custo elevado. Pré-misturas ou misturas intermediárias podem estar de preferência na forma de soluções, pastas, cremes ou outras formas de emulsões ou dispersões. Particularmente preferida é a preparação e emprego de microemulsões com 10 até 200 nm de diâmetro médio de partícula em formulações cosméticas.

30 As formulações que contêm esses compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, podem ser preparadas por exemplo para diversas formas de aplicação, tais como para o tratamento capilar. De

preferência as composições contendo os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção como formulações cosméticas para o tratamento de substratos contendo queratina, tais como por exemplo cabelos ou pele humanos e pelos ou pele animais, é empregado como solução álcoolica 5 ou poliálcoolica ou como emulsão. Dependendo das matérias-primas empregadas, coadjuvantes assim como o processo de misturação na preparação, são obtidas formulações claras, turvas, e brancas.

Para preparação de soluções e misturações que contêm os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, são apropriados de preferência os solventes álcoolicos e poliálcoolicos bem como suas misturas com água, substâncias oleosas, e silicones comuns (entre outros polidimetilsiloxano) assim como misturas binárias e terciárias de solventes e/ou substâncias oleosas e/ou silicones. Particularmente preferidos são aqui etanol, isopropanol, etilenoglicol e etilenoglicoléter, polietilenoglicóis 15 e seus éteres, propilenoglicol e propilenoglicoléter, polipropilenoglicóis e seus éteres, e glicerina e suas misturas. Substâncias oleosas particularmente preferidas são produtos de óleo mineral bem como óleos de origem vegetal, animal e sintética e suas misturas. Silicones particularmente preferidos, que diferem dos compostos de poliamida, tais como polimetilsiloxano cílicos 20 e lineares e suas misturas, tais como por exemplo ciclometicona (segundo INCI), ciclotetrassiloxano, ciclopentassiloxano, ciclo-hexassiloxano, dimeticona com uma faixa de viscosidade de 0,65 até 60 000 000 mPa.s a 25°C e dimeticonol com um âmbito de viscosidade de 10 até 60 000 000 mPa.s a 25°C.

25 Soluções e misturas preferidas que contêm os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, apresentam a seguinte composição em % em peso relativo ao peso total da composição:

Soluções ou misturas:

0,1-99,9% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção  
30 0,1-99,9% solventes e/ou óleos e/ou silicone, e/ou água

Composições das emulsões dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção:

Para preparação das emulsões são empregados em geral água e agentes tensoativos não-iônicos, catiônicos e anfóteros, bem como misturas de agentes tensoativos. Além disso, as emulsões podem conter coadjuvantes, tais como por exemplo ácidos inorgânicos e orgânicos, bases e soluções tampão, sais, espessantes, estabilizadores para emulsões, tais como por exemplo "goma xantana", conservantes, estabilizadores de espuma, desespumantes e solventes tais como por exemplo álcoois (etanol, isopropanol, etilenoglicol, polietilenoglicol, propilenoglicol, polipropilenoglicol, glicol éter e glicerina e suas misturas).

Os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, que são empregados nas emulsões, podem servir na preparação de emulsões, também eles próprios como emulsificantes.

Uma emulsão preferida, que pode ser empregada de preferência para preparação de formulações cosméticas, consiste por exemplo dos seguintes constituintes em % em peso, relativo à quantidade total da composição:

10-50% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção,

1-35% agentes tensoativos,

20 0-10% coadjuvantes,

0-20% solventes,

até 100% completado com água.

Microemulsões para formulações cosméticas, o acabamento de produtos têxteis e outros substratos formadores de fibras ou o revestimento de superfícies mais rígidas:

A preparação de microemulsões com um elevado teor ativo de compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção é particularmente preferido, já que estes, além da possibilidade da preparação de formulações cosméticas mais claras, adicionalmente apresentam a vantagem de um processamento técnico mais simples ("Cold Process") em formulações aquosas. Existe a possibilidade de empregar os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção na preparação de microemul-

sões na forma das soluções e misturas descritas bem acima. Um teor ativo preferido dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção na emulsão situa-se entre 5 e 60% em peso, particularmente preferidos são 10-50% em peso, relativo à quantidade total da composição.

- 5           Uma microemulsão muito especialmente preferida consiste nos seguintes constituintes, que entretanto não limitam a invenção, em % em peso relativo à quantidade total da microemulsão:
- 20-80%   compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção,
- 10   0-35%   agentes tensoativos
- 0-10%   coadjuvantes
- 0-20%   solventes
- até 100%   completado com água.

Um outro objetivo da invenção é o emprego de soluções, misturas ou emulsões preparadas com os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção em uma formulação cosmética.

Essas formulações cosméticas são preparadas com o emprego das soluções ou emulsões anteriormente preparadas, elas podem ser preparadas também diretamente a partir dos constituintes individuais.

20   Formulações cosméticas:

Formulações cosméticas incluem por exemplo:

Os denominados produtos "com enxágue" tais como por exemplo xampus "2-em-1", sabonete corporal e condicionadores para o tratamento capilar durante e após a limpeza ou após o tingimento ou o tratamento capilar antes da descoloração, permanente, alisamento, assim como os denominados produtos "leave-in" tais como produtos de cura capilar, creme capilar, creme para frisagem, géis capilares, modeladores capilares, fixadores, sprays capilares, sprays com bomba, produtos para ondulação capilar com secador e fixadores de penteado. Além disso, as formulações abrangem igualmente tinturas capilares, que dependendo da resistência a lavagem, acarretam um resultado da cor almejado diferenciado em 3 tipos - permanente, semipermanente e temporário. O termo cabelos utilizado aqui sig-

nifica todas as fibras que contêm queratina, particularmente cabelos humanos. As tinturas capilares contêm, por exemplo, além dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, silicones, agentes tensoativos, coadjuvantes e corantes usuais. Cada um desses conteúdos pode ser  
5 empregado individualmente ou em combinação com outros conteúdos, e possuem funções adicionais nas formulações, para o aumento do volume, da penteabilidade e do brilho, assim como a redução do desbotamento da cor de e a partir de substratos tingidos contendo queratina que se tratam, por exemplo, de cabelos humanos e pelos de animais e, que contêm pelo menos  
10 um composto de poliamida-polissiloxano.

As abreviações mencionadas no contexto das formulações cosméticas são esclarecidas no INCI (The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association Washington DC).

Os silicones abrangidos aqui, além dos compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, incluem por exemplo:

Polidimetilsiloxanos cíclicos, lineares e ramificados com uma viscosidade de 0,65 - 200 000 000 mPa.s a 25°C assim como suas misturas, tais como por exemplo octaorganocicotetrasiloxano, octametilcicotetrasiloxano, decaorganociclopentassiloxano, dodecaorganociclo-hexassiloxano,  
20 sendo que o radical orgânico representa de preferência, metila, como SF 1173, SF 1202, SF 1217, SF 1204 e SF 1258 da GR Bayer Silicones, dimeticona tais como os óleos da Baysilona M (M3 até M2.000.000), SE 30, SF 1214, SF 1236, SF 1276 e CF 1251 da GE Bayer Silicones e Dimeticonolas tais como Baysilona da GE Bayer Silicones/Momentive Performance Materi-  
25 als e DC 1501 e DC 1503 da Dow Corning, bem como polidimetilsiloxanos com terminação final SiOH, de alto peso molecular.

O emprego de polidimetilsiloxanos acima descritos na forma de emulsões não-iônicas, aniônicas e catiônicas tais como por exemplo SM 2169, SM 2785, SM 555, SM 2167 e SM 2112 da GE Bayer Silicones/ Momentive Performance Materials em combinação com emulsões dos compostos de poliamida-poliorganossiloxano de acordo com a invenção e/ou o emprego e misturas e soluções das polidimetilsiloxanos acima descritas com os

seguintes compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção é aqui particularmente preferido, já que dessas combinações derivam propriedades particulares dos produtos para os cuidados com os cabelos, tais como o silicone amino funcional até agora conhecido e já descrito em uma grande extensão na literatura (WO 99/44565, WO 99/44567, WO 99/49836, WO 99/53889, WO 97/12594, US 6 028 031, EP 0811371, WO 98/18443, WO 98/43599 e US 2002-0182161).

Silicones rígidos igualmente apropriados são as denominadas resinas MQ, tais como, por exemplo, SR 1000 da GE Bayer Silicones/ Momentive Performance Materials e suas soluções em solventes, tais como os silicones supracitados e solventes alifáticos tais como por exemplo isododecano.

Igualmente apropriados são os silicones organofuncionais, tais como silicones modificados por alquila, arila, arilalquila, fenila, fluoralquila, e poliéster, tais como os tipos SF 1632, SF 1642, SF 1555, Baysilone CF 1301, Baysilone PK 20, FF 157, SF 1188A, SF 1288 e SF 1388 da GE Bayer Silicones/Momentive Performance Materials.

Agentes tensoativos:

Agentes tensoativos como ingredientes de formulações cosméticas são descritos em A. Domsch: *Die kosmetischen Präparate*, Verlag fur Chem. Industrie, 4<sup>a</sup> edição, 1992, no Anuário de Cosméticos 1995, e H. Stache, *Tensidtaschenbuch*, 2<sup>a</sup> edição, editora Carl Hanser, 1981.

Agentes tensoativos aniónicos:

Os seguintes agentes tensoativos aniónicos são exemplares, entretanto, não-limitantes, apropriados como constituintes das formulações:

sulfatos de alquila, éter sulfatos de alquila, sulfatos de alcarila, sulfonatos de olefina, éter sulfatos de alquilamida, isotionato de acila, glutamato de acila, éter carboxilato de alquila, taureto de metila e tauretos, sarcosídeos, sulfossuccinatos, condensados de albumina - ácido graxo, fosfatos de alquila e éter fosfatos de alquila. Aqui são empregados os ácidos livres bem como seus sais de metal alcalinos, sais de magnésio, sais de amônio, e monossais de etanolamina, dissais de etanolamina e trissais de etanolamina.

Os grupos alquila e acila contêm tipicamente 8-18 átomos de C e podem ser insaturados. Os alquil éter sulfatos, alquilamida éter sulfatos, alquil éter carboxilatos e alquil éter fosfatos podem conter 1-10 unidades de óxido de etileno ou unidades de óxido de propileno ou uma combinação de

5 unidades de óxido de etileno e óxido de propileno.

Agentes tensoativos anfóteros:

Os seguintes agentes tensoativos anfóteros são exemplares, entretanto, não-limitantes, apropriados como constituintes das formulações:

10 alquil betaínas, alquilamidobetaínas, sulfobetaínas, acetatos e diacetatos, imidazolininas, propionatos e óxidos de alquilamina.

Os grupos alquila e acila contêm aqui 8-19 átomos de C.

Agentes tensoativos não-iônicos:

Os seguintes agentes tensoativos não-iônicos são exemplares, entretanto, não-limitantes, apropriados como constituintes das formulações:

15 alquiletoxitatos, ariletoxitatos, ésteres etoxilados, poliglicolamidas, polissorbatos, etoxilatos de ácido glicérico graxo, alquilfenolpoliglicoléter e agentes tensoativos de açúcar, tais como por exemplo alquiglicosídeos.

Agentes tensoativos catiônicos:

Dentre os agentes tensoativos catiônicos diferencia-se entre agentes catiônicos puros e polímeros catiônicos.

20

Agentes tensoativos catiônicos puros:

Os seguintes agentes tensoativos não-iônicos são exemplares, entretanto não-limitantes, apropriados como constituintes das formulações:

25 monoalquilquats, dialquilquats, trialquilquats, tetra-alquilquats, sais de benzilamônio, sais de piridina, sais de alanolamônio, sais de imidazolina, sais de oxazolina, sais de tiazolina, sais de amino-óxidos, sais de sulfona, sendo que o termo "quat" implica pelo menos na presença de um grupo amônio quaternário.

Polímeros catiônicos:

30 Particularmente para xampus "2 in 1" são empregados, além dos agentes tensoativos catiônicos puros, também polímeros modificados catinicamente. Uma descrição abrangente desses polímeros está contida nas

US 5 977 038 e WO 01-41720 A1. Aqui são preferidos poliacrilamidas catiônicas, derivados de albumina, celulose éter de hidroxialquila e derivados de goma guar catiônicos, particularmente preferido são os derivados de goma guar catiônicos com o CTFA denominado cloreto guar de hidroxipropiltrimônio. Eses tipos são obteníveis sob os nomes comerciais Cosmedia Guar C 261 (Henkel), Diagum P 5070 (Diamalt), Jaguar tipos C e Jaguar EXCEL da Rhodia.

Coadjuvantes:

10 Coadjuvantes como ingredientes de formulações cosméticas são descritos em: A. Domsch, *Die kosmetischen Präparate*, Verlag fur Chem. Industrie, 4<sup>a</sup> edição, 1992, e em: Anuário dos Cosméticos (*Kometikjahrbuch*) 1995, *Verlag fur Chemische Industrie*, 1995.

São exemplares, porém não-limitantes, são apropriados os seguintes coadjuvantes como constituintes das formulações:

15 Ácidos inorgânicos e orgânicos, bases e soluções tampão, sais, álcoois tais como por exemplo etanol, isopropanol, etilenoglicol, polietilenoglicol, propilenoglicol, polipropilenoglicol, glicoléter e glicerina, espessante, estabilizadores para emulsões tais como por exemplo goma xantana, gordura, conservantes, estabilizadores de espuma, desespumantes, brilho perolizado e agente de turvação tais como por exemplo diestearato glicólico e dióxido de titânio, hidrolisado de colágeno, hidrolisado de queratina, hidrolisado de seda, substâncias ativas anticaspa, tais como por exemplo zinco piritiona, ácido salicílico, dissulfeto de selênio, enxôfre e preparados de alcatrão, emulsificantes poliméricos, vitaminas, corantes, filtros UV, bentonita, óleo de perfume, aromatizantes, polímeros modeladores, dosador de umidade, extratos vegetais e outras matérias-primas naturais e idênticas às naturais.

30 Sabe-se que, através da adição de filtros UV solúveis em óleo e água ou combinações de filtros UV em formulações cosméticas para os cuidados e tratamento de substratos contendo queratina, tais como cabelos humanos e pelos animais, a decomposição de tinturas e assim o descoloramento e desbotamento de substratos tingidos contendo queratina podem ser reduzidos decisivamente por irradiação UV, ou mesmo podem ser totalmente

evitados.

Conteúdos para tinturas capilares:

Corantes e outros ingredientes de tinturas capilares são descritos em: A. Domsch, *Die kosmetischen Präparate*, Verlag fur Chem. Industrie, 4<sup>a</sup> edição, 1992. Corantes são descritos em: *Verordnung über Kosmetische Mittel (Kosmetik Verordnung)*, Bundesgesetzblatt, 1997, parte 1, folhas 2412, § 3 e anexo 3 e na European Community (EC) Directive, 76/68/EEC, Anexo IV.

A seguir são diferenciadas tinturas capilares diversas em tinturas capilares permanentes, semipermanentes e temporárias.

10 Tinturas permanentes:

Corantes duradouros que não se desbotam mesmo após diversas lavagens capilares (mais do que 10) se originam por reação química entre precursores de corantes sob condições oxidativas por peróxido de hidrogênio. Aqui a mistura dos componentes correspondentes determina o resultado de cor alcançável. Os precursores são diferenciados entre bases de oxidação (reveladores) e componentes de ligação (modificadores).

Bases de oxidação:

São exemplares, entretanto não-limitantes, as seguintes bases de oxidação, são apropriadas como constituintes das formulações:

20 m-fenilenodiamina e p-fenilenodiamina (diaminobenzenos), seus derivados e sais N-substituídos, derivados N-substituídos da o-fenilenodiamina, o-toluilenodiamina, m-toluilenodiamina e p-toluilenodiamina (metildiaminobenzenos), seus derivados e sais N-substituídos, p-amino-difenilamina, p-amino-cloridrato e p-amino-sulfato, o-aminofenol, m-aminofenil e p-aminofenol e cloridrato, 2,4-diaminoisossulfato (4-metóxi-m-fenilenodiaminossulfato), o-cloro-p-fenilenodiaminassulfato, ácido picramínico (2,4-dinitro-6-aminofenol) e 2,4-dinitro-1-naftol-ácido sulfônico assim como seus sais de sódio.

Componentes de ligação:

30 São exemplares, porém não-limitantes, como constituintes das formulações os seguintes componentes de ligação apropriados:

hidroquinona (1,4-di-hidroxibenzeno), resorcíncio (1,3-di-hidroxi-

benzeno), Brenzcatequina (1,2-di-hidroxibenzeno),  $\alpha$ -naftol(1-hidroxinaftaleno), pirogalol (1,2,3-tri-hidroxibenzeno) e 2,6-diaminopiridina.

Da mesma forma são elaboradas bases de oxidação e componentes de ligação com agentes tensoativos em emulsões óleo-em-água, entretanto soluções também simples ou xampus são conhecidas como formulações.

As formulações contêm, além disso, antioxidantes, como por exemplo sulfato de sódio, ditionita de sódio, ácido ascórbico ou ácido tioglicólico para estabilização das pré-etapas, e são ajustadas com substâncias alcalinas, como por exemplo amoníaco, a um valor de pH entre 8 e 12 (de preferência 9 - 11). Além disso, são adicionados agentes tensoativos tais como reticulantes, formadores de complexo para metais pesados, aromatizantes para encobrir o cheiro de amoníaco, condicionadores para aperfeiçoamento do toque capilar e para proteção do cabelo, e solventes tais como etanol, etilenoglicol, glicerina ou álcool benzílico.

São tipicamente oferecidas tinturas capilares permanentes como sistemas de dois componentes consistindo em uma solução corante, em creme ou xampu que é descrita acima, e uma solução reveladora. A solução reveladora contém aqui entre 6-12% em peso de peróxido de hidrogênio e pode, opcionalmente, também ser reagida com constituintes da formulação contendo os componentes de cor. A solução de peróxido deve aqui, entretanto, ser cuidadosamente estabilizada.

#### Agentes tintoriais semipermanentes:

Tinturas semipermanentes foram desenvolvidas para manter a tintura boa por 6-10 lavagens com xampu. Aqui são empregados os corantes denominados diretos, que pertencem essencialmente ao grupo dos corantes nitro, azo e antraquinona. Esses corantes são suficientemente pequenos para penetrar no cabelo. Formulações tipicamente empregadas são soluções, cremes, xampus, ou também espumas em aerossol. A composição é comparável com as formulações contendo os componentes corantes que são tinturas capilares permanentes.

#### Tinturas capilares temporárias:

Tinturas temporárias, também denominadas de tonalizantes,

contêm, diferentemente das tinturas capilares semipermanentes, moléculas de corantes maiores que não são capazes de penetrar no cabelo. Elas foram desenvolvidas para manter o tingimento por 1-6 lavagens. Tipicamente são empregados aqui corantes azo e básicos assim como os derivados de azina

- 5 e de tiazina. Para a composição das formulações são válidos os corantes capilares semipermanentes e permanentes mencionados. Corantes e outros ingredientes de tinturas capilares são descritos em: A. Domsch, *Die kosmetischen Präparate, Verlag fur Chem. Industrie*, 4<sup>a</sup> edição, 1992. Corantes são descritos em: *Verordnung über Kosmetische Mittel (Kosmetik Verordnung)*,
- 10 Bundesgesetzblatt 1997, parte I página 2412, §3 e anexo 3 e na Diretriz da comunidade européia (EC), 76/68/EEC, Anexo IV.

Como particularmente vantajoso para o emprego das misturas contendo os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção em formulações cosméticas foram observadas as seguintes receitas, no entanto não-limitantes, nas quais todo ingrediente ativo funcional pode ocorrer como composto único ou como misturas de diversos compostos dessa categoria.

Uma formulação de xampu típica de acordo com a invenção, entretanto não-limitante, para o tratamento e condicionamento de cabelos, consiste nos seguintes constituintes em % em peso, respectivamente relativo à formulação total:

0,01-10% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção

2-15% agente tensoativo aniónico

0-10% agente tensoativo anfótero

- 25 0-15% agente tensoativo não-iônico

0-10% agente tensoativo catiônico

0-10% condicionador de silicone (coadjuvantes)

0-10% coadjuvantes

até 100% completado com água

30 Uma formulação de xampu especial, porém não-limitante, da invenção consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

0,1-12% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção

	1-35%	laurilsulfato ou lauretossulfato de sódio ou de amônio (20-30%)
	1-6%	cocoamidopropilbetaína (25-35%)
	0-3%	cloreto de hidroxipropiltrimônio guar
	0-5%	poliquatérnio-10
5	0-12%	condicionador de silicone (coadjuvantes)
	0,01-1%	dissódio EDTA
	0,01-1%	fenoxietinol (e) metilparabeno (e) butilparabeno (e) etilparabeno (e) propilparabeno
	0-1%	perfume (aromatizante)
10	0-1%	corante
	0-1%	ácido cítrico
	0-2%	cloreto de sódio
	até 100%	completado com água.

Uma loção de enxágue capilar típica, de acordo com a invenção,  
15 entretanto não-limitante, para o tratamento e condicionamento de cabelos  
consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

	0,1-15%	compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção
	0-10%	agente tensoativo anfótero
	0,1-15%	agente tensoativo não-iônico
20	0-10%	agente tensoativo catiônico
	0-15%	condicionador de silicone (coadjuvantes)
	0-20%	coadjuvantes
	até 100%	completado com água

Uma formulação de xampu especial, porém não-limitante, da  
25 invenção, consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

	0,5-15%	compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção (como emulsão 43,5 % em água com emulsificantes não-iônicos)
	0-15%	de condicionador de silicone (coadjuvantes)
	0-10%	cloreto de cetrimônio (25-35%)
30	0-3%	cloreto de hidroxipropiltrimônio guar
	1-10%	álcool cetearílico
	1-10%	glicerina

- 0,01-1% fenoxietinol (e) metilparabeno (e) butilparabeno (e) etilparabeno (e) propilparabeno  
 0-1% perfume (aromatizante)  
 0-1% corante  
 5 0-1% ácido cítrico  
 até 100% completado com água.

Um enxáque capilar típico, de acordo com a invenção para o tratamento de cura e condicionamento de cabelos, porém não-limitante, consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

- 10 0,4-20% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção  
 0-15% agente tensoativo aniónico  
 0-10% agente tensoativo catiônico  
 0-20% condicionador de silicone (coadjuvante)  
 0-20% coadjuvantes  
 15 até 100% completado com água

Um tratamento de cura capilar especial, porém não-limitante da invenção, consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

- 1-20% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção (como emulsão 43,5 % em água com emulsificantes não-iônicos)
- 20 0,5-10% álcool estearílico (e) esteareth -7 (e) esteareth-10  
 0-20% condicionadores de silicone (coadjuvantes)  
 0-10% cloreto de cetrimônio (25-35%)  
 0-3 % cloreto de hidroxipropiltrimônio guar  
 0-5% dimeticona
- 25 0-5% óleo de parafina  
 1-10% álcool estearílico  
 0-10% glicerina  
 0,01 - 1% fenoxietinol (e) metilparabeno (e) butilparabeno (e) etilparabeno (e) propilparabeno
- 30 0-1% perfume (aromatizante)  
 0-1% corante  
 0-1% ácido cítrico

0-2% cloreto de sódio  
até 100% completado com água.

Uma produto para cura capilar especial, porém não-limitante da invenção, consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

- 5 2-5% de compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção (como emulsão 43,5% em água com emulsificantes não-iônicos)
- 0-5% condicionadores de silicone (coadjuvantes)
- 0-2% cloreto de cetrimônio (25-35%)
- 10 0,5-5% glicerina
- 0,25-2,5% propilenoglicol
- 0,05-0,2% perfume
- 0,1-0,5% polissorbato 20
- até 100% completado com água.
- 15 Uma formulação típica de acordo com a invenção contendo os corantes, porém não-limitante da invenção, para o cuidado e condicionamento e tingimento capilar temporário, semipermanente ou permanente, consiste nos seguintes constituintes em % em peso:
  - 0,1-10% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção
  - 20 1-10% precursores de tinturas capilares ou corantes dependendo da cor desejada dos cabelos
  - 0-15% agente tensoativo aniônico
  - 0-10% agente tensoativo anfótero
  - 0-10% agente tensoativo não-iônico
  - 25 0-10% agente tensoativo catiônico
  - 0-1% sulfito de sódio
  - 0-5% solução tampão
  - 0-10% condicionador de silicone (coadjuvantes)
  - 0-10% coadjuvantes
  - 30 até 100% de água.

Um creme colorante especial, de acordo com a invenção, porém não-limitante da invenção, para o tingimento capilar permanente consiste

nos seguintes constituintes em % em peso:

0,1-10% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção  
(como emulsão 20% em água com emulsificantes não-iônicos)

1-5% de precursores de tintura capilar ou corantes dependendo da  
5 tonalidade desejada

2-15% agente tensoativo aniônico

0-10% agente tensoativo anfótero

0-10% agente tensoativo não-iônico

0-10% agente tensoativo catiônico

10 0,1-1% sulfato de sódio

0,1-5% solução tampão para pH = 8 - 12

0-10% condicionante de silicone (coadjuvantes)

0-10% coadjuvantes

até completar 100% de água.

15 Uma solução tintorial especial, de acordo com a invenção, porém não-limitante da invenção, para a tintura capilar permanente consiste nos seguintes constituintes em % em peso:

0,1-10% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção  
(como emulsão 20% em água com emulsificantes não-iônicos)

20 1-5% precursores de tinturas capilares ou corantes dependendo da tonalidade posteriormente desejada

0,1-1% sulfato de sódio

5-15% propilenoglicol

5-15% amoníaco (28%)

25 10-30 % ácido oléico

5-15% isopropanol

10-30% alanolamida

0-10% condicionador de silicone (coadjuvantes)

até completar 100% de água.

30 Uma formulação reveladora para o tingimento capilar permanente típica, porém não-limitante da invenção, para o tingimento capilar consiste nos seguintes constituintes em % em peso.

- 0,1-10% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção  
 10-30% peróxido de hidrogênio (30%)  
 0-15% agente tensoativo aniónico  
 0-10% agente tensoativo anfótero  
 5 0-10% agente tensoativo não-iônico  
 0-10% agente tensoativo catiônico  
 0-5% solução tampão ou ácido para pH - 2-6  
 0-10% condicionante de silicone (coadjuvantes)  
 0-10% coadjuvantes  
 10 até completar 100% de água.

Um creme revelador para um tingimento permanente especial, de acordo com a invenção, porém não-limitante da invenção, consiste nos seguintes constituintes em % em peso.

- 0,1-5% compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção  
 15 (como emulsão 20% em água com emulsificantes não-iônicos)  
 10-30% peróxido de hidrogênio (30%)  
 0-5% condicionadores de silicone (coadjuvantes)  
 1-10% álcool cetearílico  
 0,5-5% trideceth-2-carboxamida MEA  
 20 0,5-5% ceteareth-30  
 0,5-5% glicerina  
 0,05-2% pentetato de pentassódio (pentacetato de dietilenotriamina pentassódio)  
 0,05-2% estanato de sódio  
 25 0,05-2% pirofosfato de tetrassódio  
 até completar 100% de água.

Reconheceu-se aqui que as soluções ou misturas de acordo com a invenção são de preferência apropriadas para preparação de formulações cosméticas, tais como para o tratamento, condicionamento, limpeza e/ou cuidados de substratos tingidos ou a serem tingidos.

Isto é, as formulações, contendo pelo menos um composto de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção, podem ser empregadas

particularmente para a limpeza, cuidados e condicionamento de substratos em fibras ou planos, e quando esses são tingidos e sua impressão de cor deve permanecer o maior tempo possível.

Uma formulação contendo pelo menos um composto de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção pode, além disso, servir para a limpeza, para os cuidados, e o tratamento e o condicionamento de substratos contendo queratina, já que eles são apropriados como produtos de limpeza para lãs, para lavagem e/ou para o aumento do volume, e/ou da pentabilidade, e/ou do brilho, e/ou para redução do desbotamento da cor, e de ou a partir de substratos tingidos ou a serem concomitantemente tingidos, tais como, por exemplo, cabelos humanos e pelos animais.

Além disso, as formulações contendo pelo menos um composto de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção podem ser empregadas particularmente para a limpeza, cuidados e tratamento, limpeza e cuidados das fibras ou cabelos contendo queratina, antes, durante e/ou após a etapa de tingimento, já que com isso as tinturas capilares assim formuladas levam concomitantemente ao aperfeiçoamento da maciez, e/ou à redução das forças de escovação a úmido e a seco, e/ou ao aumento do brilho, e/ou ao aumento do volume capilar, e/ou à diminuição do desbotamento de corantes de e a partir de cabelos tonalizados e tingidos.

#### Formulações Amaciadoras

Tendo em vista a forma de aplicação é possível, por um lado, processar os compostos de poliamida-polissiloxano de acordo com a invenção em dispersões amaciadoras não transparentes, ou emulsões amaciadoras, ou microemulsões transparentes, ou soluções.

Outros componentes típicos para este tipo de formulações não transparentes ou transparentes são:

- compostos de amônio quaternários, de preferência unidades de compostos de amônio quaternário contendo ésteres de ácido alcânico como amaciadores,

- solventes orgânicos, de preferência álcoois monovalente e polivalentes, tais como etanol, 2-propanol, etilenoglicol, 1,2-propilenoglicol, hexi-

lenoglicol, dipropilenoglicol, ésteres e éteres de glicóis e oligoglicóis, tais como dipropilenoglicol monobutil éter, tripropileno monometil éter, diacetato de dietilenoglicol, para aperfeiçoamento da solubilidade e transparência da formulação,

- 5 - dióis e álcoois mais elevados de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, por exemplo, 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol, para aumento da solubilidade dos componentes amaciadores,
- agentes tensoativos não-iônicos de preferência alcoxilatos de álcoois C8 até C40 ramificados e não ramificados e ésteres de ácido graxo
- 10 15 de óxidos de alquíleno para estabilização da emulsão ou preparação de microemulsões.
- perfumes
  - reguladores da viscosidade
  - corantes
  - conservantes.

Os componentes funcionais adicionais indicados e substituintes preferidos são conhecidos, por exemplo, da US 6376455. Por outro lado é possível trazer os compostos de polissiloxano-poliamida de acordo com a invenção no contexto dos sistemas reavivadores da cor de roupas em um carreador sólido e colocar esses então na secadora de roupas em contacto com produtos têxteis a serem renovados e/ou amaciados. Sistemas reavivadores de roupas carregados e seus componentes funcionais são, por exemplo, conhecidos da US 4824582, US 4808086, US 47496596, US 3686025.

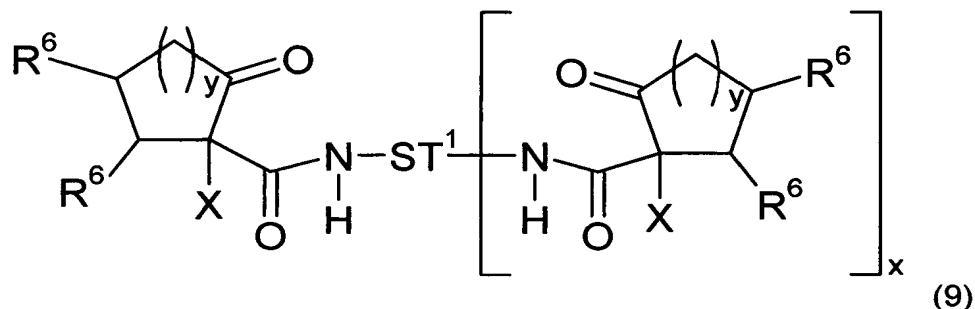
- 25 Componentes típicos para este tipo de sistemas renovadores de roupas desta maneira carregado são:
- aminas graxas ou seus complexos com agentes tensoativos aniônicos tais como condicionadores
  - compostos de amônio quaternário, de preferência compostos de amônio quaternário contendo unidades de éster ácido de ácido alcânico como amaciadores
  - amaciadores não ionogênicos, por exemplo, à base de ésteres

de sorbitano, alcoxilatos de álcool graxo

- agentes de desprendimento de sujeira, por exemplo, à base de éteres de celulose, goma guar, copolímeros em bloco de ácido tereftálico.

O material carreador é um material esponjoso ou poroso laminado, que apresenta uma capacidade suficiente de absorção da formulação renovadora/reavivadora da cor/ restauradora lavagem. São empregados materiais "tecidos" e "não-tecidos". Trata-se de materiais à base de polímeros naturais ou sintéticos, tais como lã, algodão, sisal, linho, ésteres de celulose, compostos de polivinila, poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poliésteres.

A invenção refere-se, além disso, a uma composição reativa contendo pelo menos um composto de fórmula (9)

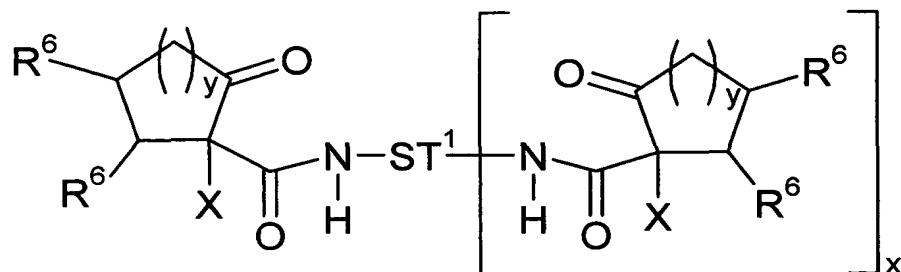


assim como pelo menos um composto de fórmula

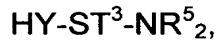


na qual x, y, X, Y, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup>, ST<sup>2</sup> são conforme acima definidos,  
com a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup> e/ou ST<sup>2</sup> abrange  
um radical polissiloxano.

Além disso, a invenção refere-se a uma composição reativa, contendo pelo menos um composto de fórmula (9)



na qual x, y, X, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup> são conforme acima definido,  
pelo menos um composto de fórmula



na qual Y, ST<sup>3</sup> e R<sup>5</sup> são conforme acima definidos, e

- 5 pelo menos um composto de fórmula



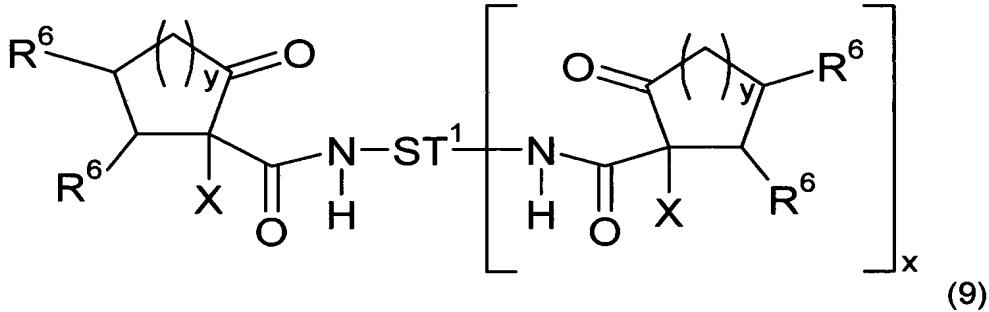
na qual Q é um radical qualificado para alquilação de um grupo amino, e ST<sup>4V</sup> juntamente com o Q da parte molecular proveniente da reação de quaternização, formam o radical ST<sup>4</sup>,

- 10 com a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup>, ST<sup>3</sup> e/ou ST<sup>4</sup> abrange um radical poliorganossiloxano.

As composições reativas mencionadas podem ser empregadas para endurecer composições endurecidas particularmente por aquecimento e/ou adição de catalisador. As composições reativas podem assim ter emprego particularmente como composição de 1K (componente) ou menos de preferência como composição de 2K (componentes).

Através do endurecimento das composições reativas empregadas de acordo com a invenção podem ser preparados particularmente revestimentos ou corpos moldados elastoméricos.

- 20 Além disso, a invenção refere-se ao novo composto de fórmula (9) empregável nas composições reativas



na qual x, y, X, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup> são conforme acima definidos, com a condição de que o radical ST<sup>1</sup> abrange pelo menos um radical polissiloxano.

- 25 Através do emprego de compostos ( $x > 1$ ) com alta funcionalidade ocorre uma ramificação/reticulação dos compostos de polissiloxanopoliamida. Deste modo podem ser ajustados diversos parâmetros técnicos

de emprego, tais como, por exemplo, dureza e elasticidade.

A presente invenção é a seguir ilustrada por meio dos seguintes exemplos.

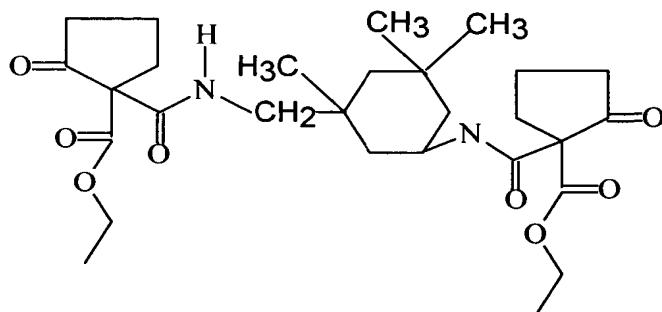
### EXEMPLOS

#### 5 Exemplo 1

##### Síntese de um intermediário de CPEE bloqueado à base de hidrocarboneto

33 g (0,2 mol) de etiléster de ácido ciclopentanona-2-carboxílico (CPEE) e 0,4 g de etil-hexanoato de zinco-2 são introduzidos em 51,5 g de acetato de butila sob agitação à temperatura ambiente. Uma mistura de 22,2

10 g (0,1 mol) de di-isocianato de isoforona (IPDI) em 20 g de acetato de butila são gotejados num espaço de tempo de 20 minutos. A temperatura da mistura de reação aumenta a 32°C. Em seguida o preparado é aquecido por 10 horas a 80-90°C. Obtém-se uma solução amarela clara de natureza

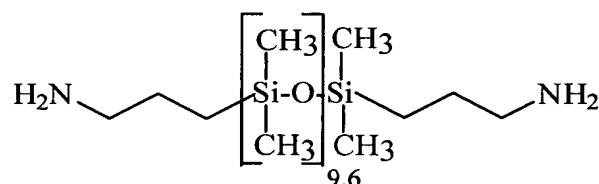


#### Exemplo 2

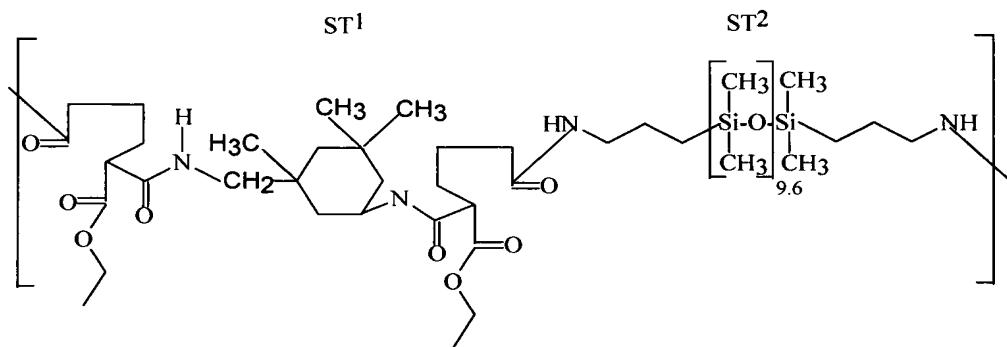
##### 15 Reação do intermediário CPEE em bloco com um siloxano terminado em NH<sub>2</sub>

Introduz-se 20 g da solução do exemplo 1 (16,27 mmols de intermediário) com 146 g de acetato de butila. Goteja-se em porções 15,2 g (32,54 mmols de grupos NH<sub>2</sub>; 2,14 mmols de NH<sub>2</sub>/siloxano) de um siloxano

20 terminado em  $\alpha,\omega$ -aminopropila com a estrutura



A temperatura da mistura de reação sobe até 45°C. A reação é em seguida aquecida por 7,5 horas a 85-92°C. Obtém-se uma solução amarela clara altamente viscosa, que contém um polímero de natureza segundo a seguinte unidade estrutural

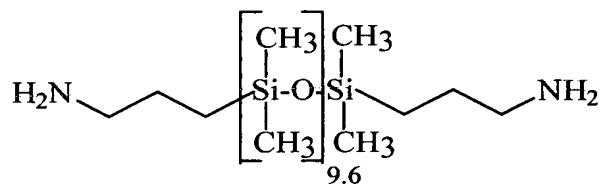


- 5           A conversão, determinada espectroscopicamente obtida por RMN, do anel de ciclopentanona é de 98%. Após aplicação de uma amostra do produto em uma placa de policarbonato e aeração do solvente, obtém-se um filme mais transparente, elástico-dútil não aderente.

Exemplo 3

- 10          Reação do intermediário de CPEE bloqueado com uma siloxano terminada em NH

50 g (105 mols de NH<sub>2</sub>, 2,14 mmols de NH<sub>2</sub>/g de siloxano) de uma siloxano terminada em  $\alpha,\omega$ -aminopropila com a estrutura



- 15          e 12,2 g (105 mmols) de isopropilglicidil éter são dissolvidos em 62,2 g de 2-propanol e aquecidos por 6,5 horas à temperatura de refluxo. Obtém-se uma solução amarelo-claro.

38,7 g (32,54 mmols de NH) dessa solução são obtidos com 20 g da solução do exemplo 1 (16,27 mmols de intermediário) por 9 horas a 82-84°C. Obtém-se uma solução amarelo-claro.

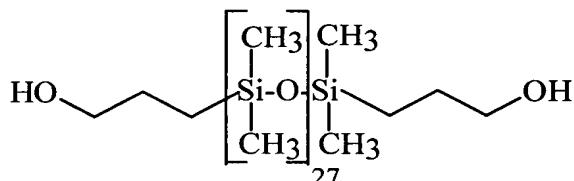
- 20          A conversão, determinada por espectroscopia por RMN, do anel

de ciclopentanona é de 76%. Após aplicação de uma amostra do produto em uma placa de policarbonato e aeração do solvente obtém-se um filme mais transparente, elástico-dútil, ainda menos aderente.

Exemplo 4

- 5 Reação do intermediário de CPEE bloqueado com um siloxano terminada em CH<sub>2</sub>OH

35,6 g (16,27 mmols) de um siloxano da estrutura



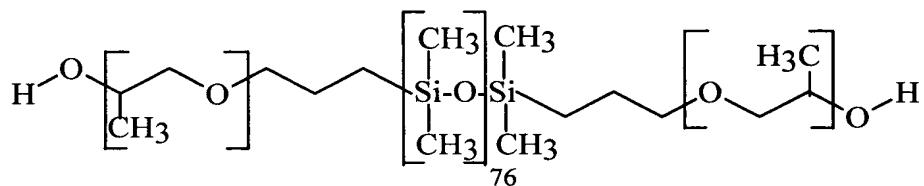
é misturado com 20 g de solução do exemplo 1 (16,27 mmols de intermediário), 0,2 g de zinco-2-etil-hexanoato e 33 g de acetato de butila e são aquecidos durante 6 horas a 120°C. Após o resfriamento da preparação o preparado levemente turvo é filtrado em um filtro de dobra de papel. Obtém-se uma solução amarela viscosa.

A conversão do anel de ciclopentanona, determinada por espectroscopia por RMN, é de 42%.

- 15 Exemplo 5

Reação do intermediário de CPEE bloqueado com siloxano terminada em CHOH

48,8 g (8,13 mmols) de um siloxano com a estrutura



são misturados com 10 g da solução do exemplo 1 (8,13 mmols de intermediário), 0,2 g de etil-hexanoato de zinco 2 e 47 g de acetato de butila e aquecidos por 7,5 horas a 120°C. Após resfriamento da preparação o preparado levemente turvo é filtrado em um filtro de dobra de papel. Obtém-se uma solução amarela viscosa.

A conversão do anel de ciclopentanona, determinada por espectroscopia por RMN, é de 33%.

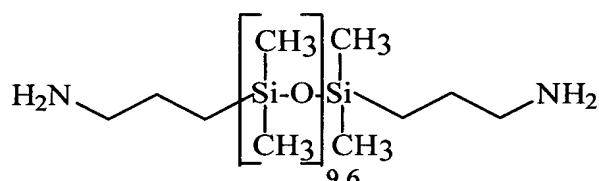
Os exemplos 2 até 5 mostram que o siloxano terminado em amino reage mais facilmente com um intermediário bloqueado por CPEE do que o siloxano com terminação de hidroxila.

Aminas primárias ou álcoois reagem por sua vez mais facilmente do que os respectivos compostos secundários. Através dessas graduações, a reatividade do sistema como um todo pode ser ajustada para exigências específicas de processamento.

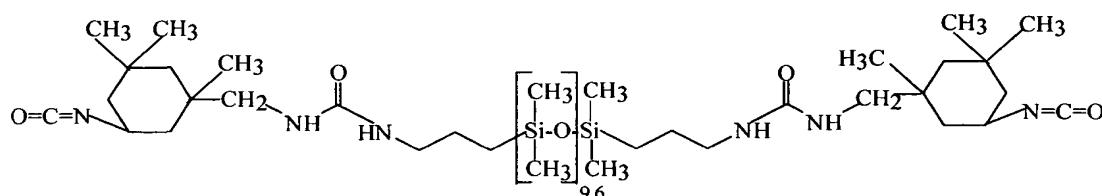
## 10 Exemplo 6

Reação de um intermediário contendo siloxano com CPEE bloqueado com uma estrutura de hidrocarboneto terminada em NH<sub>2</sub>

22,2 g (0,1 mol) de IPDI são dissolvidos em 46 g de acetato de metoxipropila à temperatura ambiente. Uma mistura consistindo em 46,7 g (0,1 mol de grupos NH<sub>2</sub>) de um siloxano com a estrutura



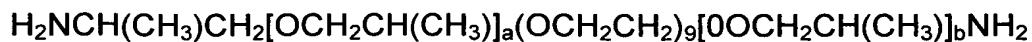
e 23 g de acetato de metoxipropila são gotejadas por uma hora. A temperatura de reação atinge 40°C. A mistura de reação é aquecida por 1,5 horas a 90°C. Obtém-se um siloxano com terminação de isocianato essencialmente com uma estrutura



20 Na solução de reação é dosada uma mistura que consiste em 15,6 g (0,1 mol) de CPEE, 0,2 g de etil-hexanoato de zinco 2 e 15,6 g de acetato de metoxipropila. O preparado é aquecido por 8 horas a 95-105°C.

Para finalizar dosa-se 31,65 g (0,05 mol) de Jeffamin ED 600

(Huntsman® Corp.), um poliéter EO/PO terminado em NH<sub>2</sub> de estrutura



com a + b = 3,6 e todo o preparado é aquecido a 100°C por 8 horas. Obtém-se uma solução de produto clara, altamente viscosa, levemente avermelha-

5 da.

Após a aplicação de uma amostra do produto em uma placa de policarbonato e aeração do solvente obtém-se um filme mais transparente, elástico dítil, não aderente.

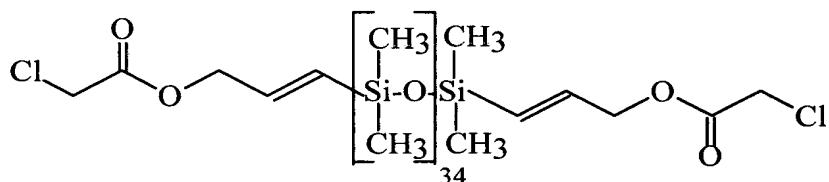
#### Exemplo 7

10 Síntese de um siloxano substituído por unidades de éster de ácido cloroacético

Introduz-se em um balão sob N<sub>2</sub> e à temperatura ambiente 59,5 g (449 mmols) de CH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>OC(O)CH<sub>2</sub>Cl e 0,5 g (contendo Pt 1%) de um catalisador de Pt modificado por vinilsiloxano. Em 0,5 horas são gotejados

15 416,5 g (346 mmols de SiH, 0,83 mmol de SiH/g) de um siloxano SiH com funcionalidade α,ω, onde a temperatura é elevada a 130°C. A temperatura de reação é mantida por outras 2,5 horas. Uma determinação volumétrica do teor residual em SiH calcula uma conversão de 98,5%.

20 Após remoção de todos os componentes em ebulição até 130°C/1 mm Hg obtém-se um produto, que apresenta de acordo com análise de RMN a estrutura.



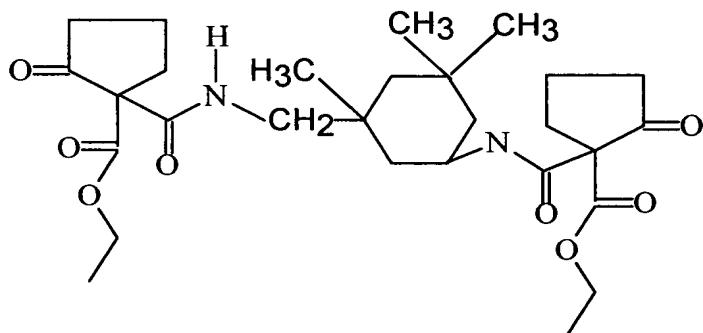
A proporção de adição na posição 1: posição 2 importa em 78:22.

#### Exemplo 8

25 Síntese de um Intermediário bloqueado de CPEE à base de hidrocarboneto

33 g (0,2 mol) de etiléster de ácido ciclopantanona-2-carboxílico (CPEE) e 0,4 g de etil-hexanoato de zinco 2 são introduzidos em 51,5 g de

acetato de butila sob agitação à temperatura ambiente. Uma mistura de 22,2 (0,1 mol) de di-isocianato de isoforona (IPDI) em 20 g de acetato de butila são gotejados num espaço de tempo de 20 minutos. A temperatura da mistura de reação aumenta a 32°C. Em seguida a preparação é aquecida por 10 horas a 80-90°C. Obtém-se uma solução amarelo claro de

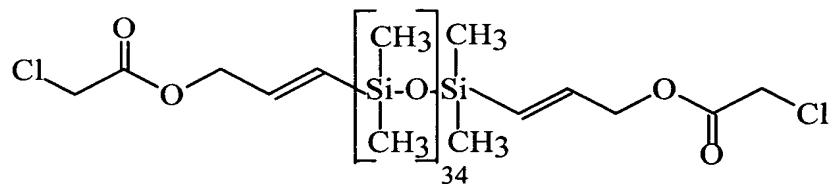


### Exemplo 9

#### Reação do intermediário bloqueado de CPEE do Exemplo 8 para formar um siloxanquat

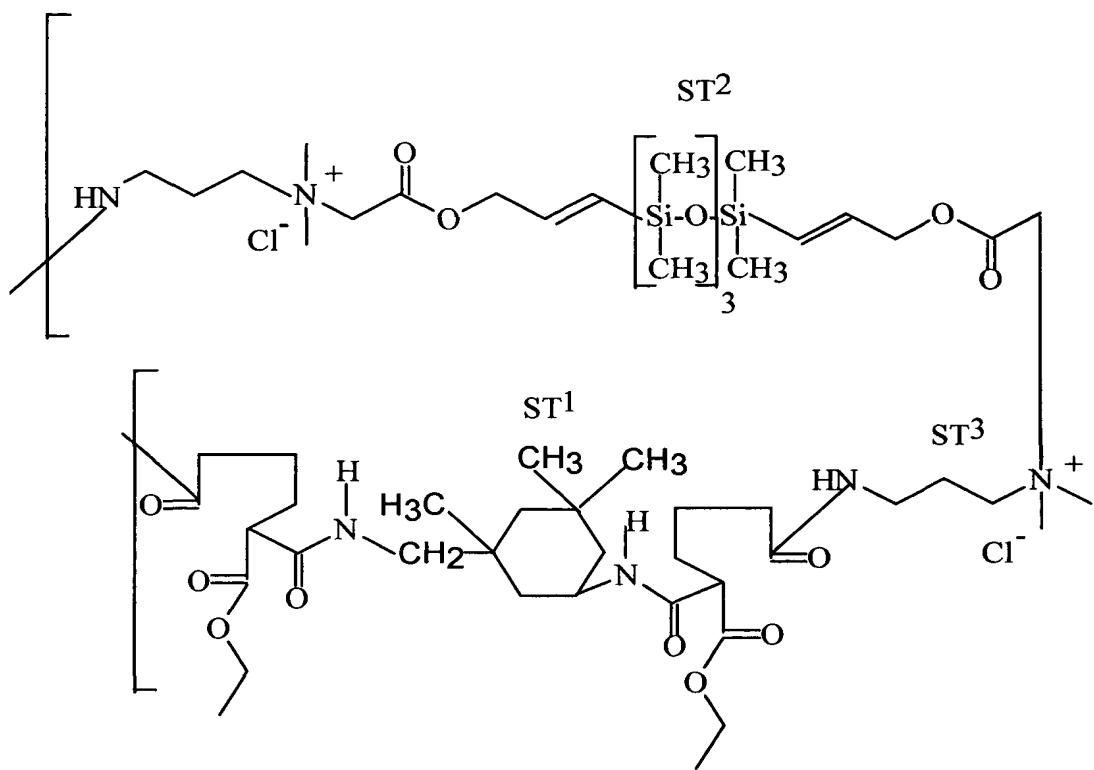
23 g da solução do exemplo 2 (18,7 mmols de intermediário), 3,8 g (7,4 mmols) de  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , 0,2 g de etileno-hexanoato de zinco 2 e 54 g de 2-propanol são misturados um com o outro à temperatura ambiente, sendo que a temperatura se eleva a 45°C. A mistura é aquecida por 1 hora a 82-84°C.

Em seguida adiciona-se uma mistura que consiste em 54 g de 2-propanol e 53,2 g (18,7 mmols) do derivado de siloxano de acordo com o exemplo 1



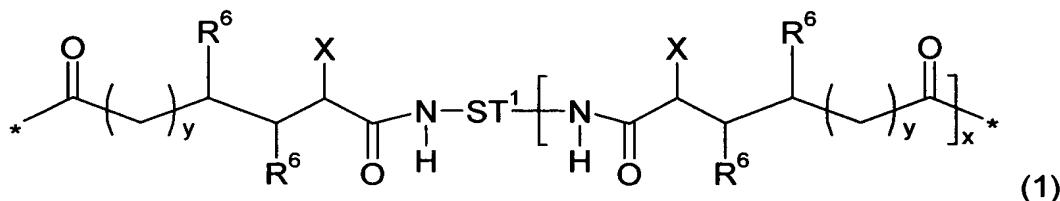
e toda a mistura é aquecida por 12 horas a 82-84°C.

Obtém-se uma solução viscosa, vermelho escuro, que contém um polímero com os elementos estruturais.



## REIVINDICAÇÕES

1. Composto de poliamida-polissiloxano, que contém pelo menos um elemento estrutural de fórmula (1):



em que

5                   \* simboliza uma valência livre,  
                  X é um grupo um grupo que atrai elétrons,  
                  os radicais R<sup>6</sup> podem ser iguais ou diferentes e são selecionados  
                  a partir de hidrogênio e radicais hidrocarboneto de cadeia linear, cílicos ou  
                  ramificados, saturados, insaturados ou aromáticos com até 40 átomos de  
10                  carbono, que podem conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)-,  
                  -NH- e -NR<sup>3</sup>-; onde

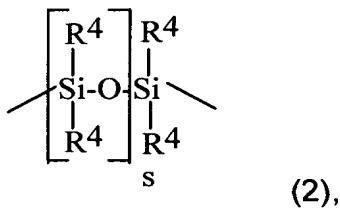
                  R<sup>3</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramifi-  
                  ficado, saturado, insaturado ou aromático com até 40 átomos de carbono,  
                  que pode conter um ou mais grupos, selecionados de -O-, -C(O)- e -NH-, e,

15                  ST<sup>1</sup> é um radical hidrocarboneto divalente até tetravalente, de  
                  cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com  
                  até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecio-  
                  nados de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>- e uma unidade de polissiloxano com 2 até  
                  1000 átomos de silício, onde R<sup>3</sup> é conforme acima definido,

20                  Y é escolhido de 0 até 5, e  
                  X é escolhido de 1 até 3,  
                  ou seus compostos de adição ácidos.

25                  2. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com a reivin-  
                  dicação 1, que são lineares ou ramificados, ou seus compostos de adição  
                  ácidos.

                  3. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com a reivin-  
                  dicação 1 ou 2, que contém pelo menos um elemento estrutural de fórmula  
(2)



em que

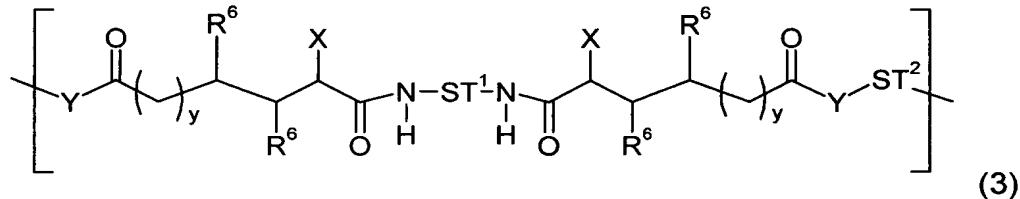
$R^4$  representa um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cíclica, ou ramificada, saturado, insaturado ou aromático com até 20 átomos de carbono, e

5                     $s = 1$  até 999.

4. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 3, que contém pelo menos dois elementos estruturais de fórmula (1).

10                  5. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma da reivindicações de 1 a 4, que contém pelo menos dois elementos estruturais de polissiloxano de fórmula (2).

6. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma da reivindicações de 1 a 5, que contém unidades de repetição de fórmula (3):



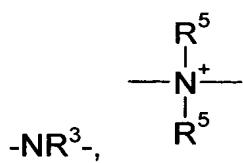
em que

15                   $X$ ,  $R^6$ ,  $ST^1$  e  $y$  são conforme definido acima, e

$Y$  é escolhido de  $-O-$ ,  $-S-$  e  $-NR^2-$ , sendo que

$R^2$  é hidrogênio ou um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cíclica ou ramificada, saturado, insaturado ou aromático com até 40 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NH-$  e  $-NR^3$ , onde  $R^3$  é conforme acima definido, e

$ST^2$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cíclico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NH-$ ,



e uma unidade de polissiloxano com 2 até 1000 átomos de silício, onde

$R^5$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 100 átomos de carbono,

- 5 que pode conter um ou mais grupos selecionados de  $-O-$ ,  $-C(O)-$  e  $-NH-$ , ou  $R^5$  é um radical divalente, que forma estruturas cíclicas dentro do radical  $ST^2$ ,

ou Y é nitrogênio e juntamente com  $ST^2$  forma uma estrutura heterocíclica.

- 10 7. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6, onde X é escolhido de  $-Z-R^1$ , onde  $R^1$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 40 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NH-$  e  $-NR^3-$ , onde  $R^3$  é conforme acima definido, e

$Z$  é escolhido de  $-C(O)-O-, -SO_2-, -NO_2, -P(O)(OR^4)_2, -CN, -NC$ , e  $-C(O)-$ .

8. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, onde X é um radical éster de fórmula  $-C(O)-O-R^1$ , 20 onde  $R^1$  é definido conforme acima.

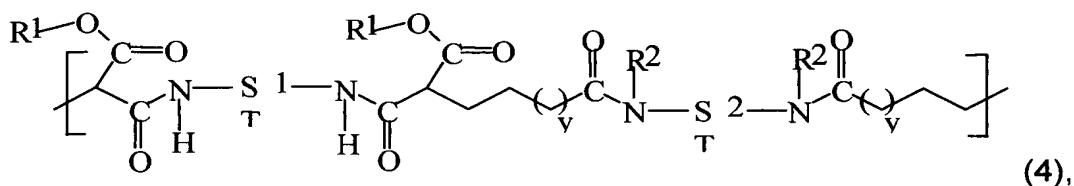
9. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8, onde X é escolhido entre um grupo éster carboxilato de metila e carboxilato de etila.

10. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma 25 das reivindicações de 1 a 9, onde  $R^6$  é hidrogênio.

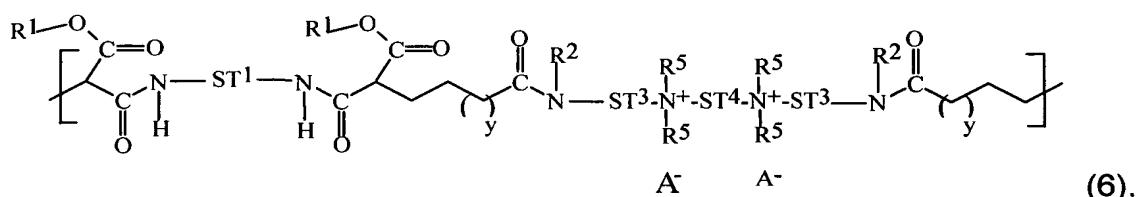
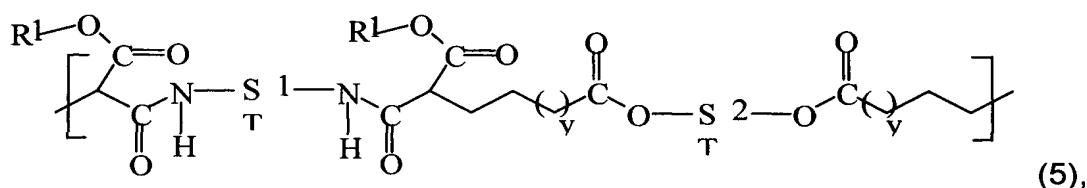
11. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 9, onde  $x = 1$ .

12. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que ele contém grupos amino, grupos amino protonizados e/ou grupos amônio quaternário.

13. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de que ele contém unidades de repetição das seguintes fórmulas:



5



10

nas quais  $R^1$ ,  $ST^1$ ,  $ST^2$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $y$  são como definidos acima,

$ST^3$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com 2 até 100 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^3-$ , e

$ST^4$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 1000 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-NH-$ ,  $-NR^3-$  e uma unidade de polissiloxano com 2 até 1000 átomos de silício, e

15

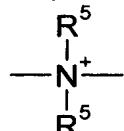
$A^-$  é um ânion inorgânico ou orgânico.

20

14. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 13, onde valem uma ou mais ou todas as seguintes definições preferidas:

ST<sup>1</sup> é um radical hidrocarboneto divalente de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com até 200 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>- e uma unidade de polissiloxano com 2 até 200 átomos de silício,

ST<sup>2</sup> é um radical hidrocarboneto divalente de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com até 200 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-,



-C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>-, R<sup>2</sup> e uma unidade de polissiloxano com 2 até 200 átomos de silício,

R<sup>2</sup> é H ou um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 10 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, selecionados de -O-, -C(O)-, -NH- e -NR<sup>3</sup>-,

y é de 0 até 3,

ST<sup>4</sup> é um radical hidrocarboneto divalente, de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com até 200 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos, escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>- e uma unidade de polissiloxano com 2 até 200 átomos de silício,

ST<sup>3</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, polivalente, saturado, insaturado ou aromático com 2 até 20 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos escolhidos de -O-, -C(O)-, -NH-, -NR<sup>3</sup>-,

R<sup>3</sup> é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 10 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)- e -NH-,

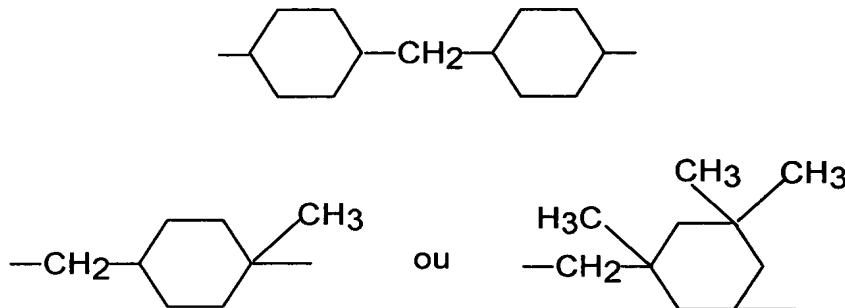
$R^4$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 9 átomos de carbono, s é de 1 a 999,

- 5  $R^5$  é um radical hidrocarboneto de cadeia linear, cílico ou ramificado, saturado, insaturado ou aromático com até 25 átomos de carbono, que pode conter um ou mais grupos selecionados de -O-, -C(O)- e -NH-, ou  $R^5$  é um radical divalente, que forma estruturas cílicas dentro do radical  $ST^2$ ,

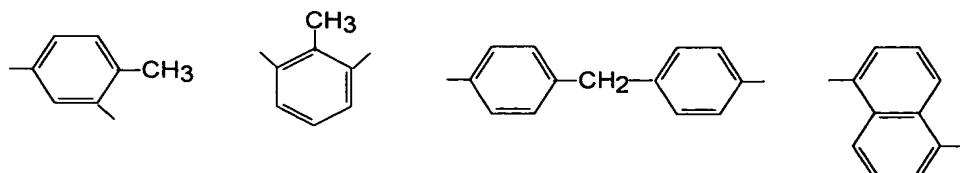
- 10  $R^6$  é hidrogênio,  
 $A^-$  é selecionado de halogeneto, como cloreto ou brometo, sulfato, fosfato, carboxilato, sulfato de alquila e sulfonato.

15. Composto de poliamida-polissiloxano de acordo com uma das reivindicações de 1 a 14, onde  $ST^1$  é escolhido de:

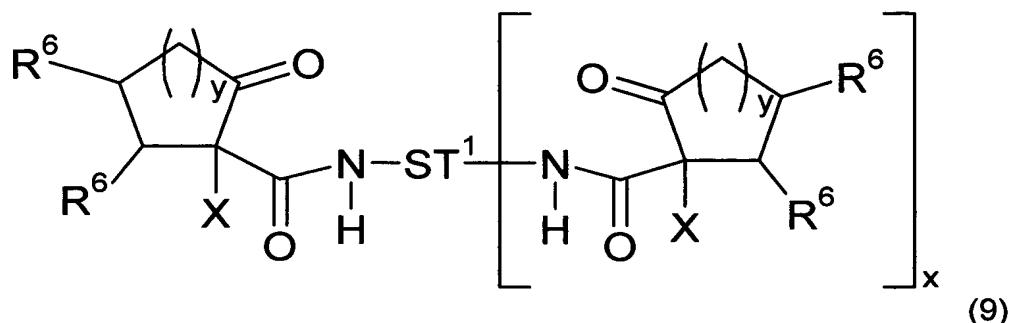
- 15 radicais hidrocarboneto divalentes, de cadeia linear, com até 15 átomos de carbono, como por exemplo hexametileno,  
radicais hidrocarboneto divalentes, cílicos com até 15 átomos de carbono, como por exemplo



- 20 radicais hidrocarboneto divalentes, aromáticos com até 15 átomos de carbono, como por exemplo à base de 2,4-toluíla, 2,6-toluíla, estruturas bis-fenil-metano e naftileno das fórmulas:



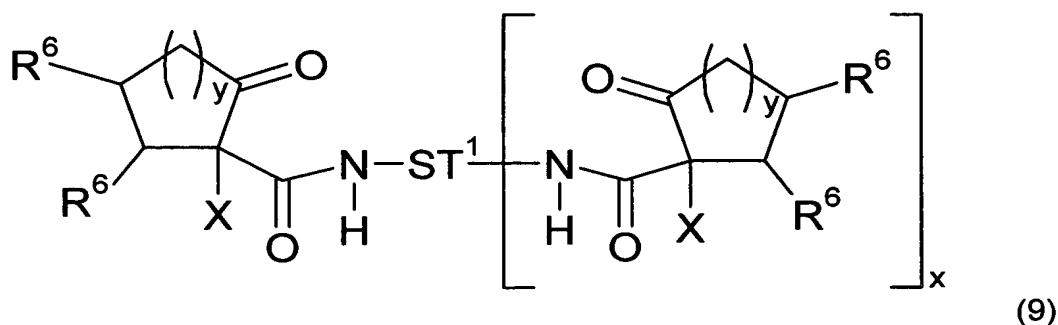
16. Processo para preparação de composto de poliamida-polissiloxano como definido em uma das reivindicações de 1 a 15, o qual abrange a reação de um composto de fórmula (9)



com um composto de fórmula H-Y-ST<sup>2</sup>-Y-H,

5                onde x, y, X, Y, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup>, ST<sup>2</sup> são conforme definidos acima, com  
a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup> e/ou ST<sup>2</sup> abrange um  
radical polissiloxano.

17. Processo para preparação de composto de poliamida-polissiloxano como definido em uma das reivindicações de 1 a 15, o qual  
10                abrange a reação de um composto de fórmula (9)



onde x, y, X, Y, R<sup>6</sup> e ST<sup>1</sup> são conforme definidos acima,

com um composto de fórmula



onde ST<sup>3</sup>, Y<sup>2</sup> e R<sup>5</sup> são conforme definidos acima,

15                e um composto de fórmula



na qual

Q é um radical passível de alquilação com um grupo amino, e

ST<sup>4v</sup> juntamente com Q formam, com a parte molecular anteriormente descrita após a reação de quaternização, o radical ST<sup>4</sup>, com a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup>, ST<sup>3</sup> e/ou ST<sup>4</sup> abrange um radical poliorganossiloxano.

5           18. Processo de acordo com a reivindicação 17, onde Q é escondido entre grupos epóxi e grupos halogenoalquila.

10          19. Emprego de um composto de poliamida-polissiloxano como definido em uma das reivindicações de 1 a 15 para a preparação de revestimentos, agentes para modificação de superfícies, elastômeros, durômeros, colas, preparadores para superfícies metálicas e plásticas, aditivos poliméricos, aditivos de lavagem, agentes reológicos, agentes cosméticos, agentes modificadores de fibras.

15          20. Emprego de acordo com a reivindicação 19 para preparação de revestimentos ou agentes para modificação de superfícies rígidas, como por exemplo vidro, cerâmica, ladrilhos, cimento e peças de aço, tais como carroserias de automóveis e partes de navios.

20          21. Emprego de acordo com a reivindicação 19 para preparação de preparadores para ligação de elastômeros de silicone com outros substratos, tais como aço, alumínio, vidro, plásticos, como resinas epóxido, poliamidas, sulfetos de polifenileno, poliésteres, tais como politereftalatos.

25          22. Emprego de acordo com a reivindicação 19, para preparação de agentes de modificação para plásticos termoplásticos, tais como poliolefinas, poliamidas, poliuretanos, poli(met)acrilatos, policarbonatos.

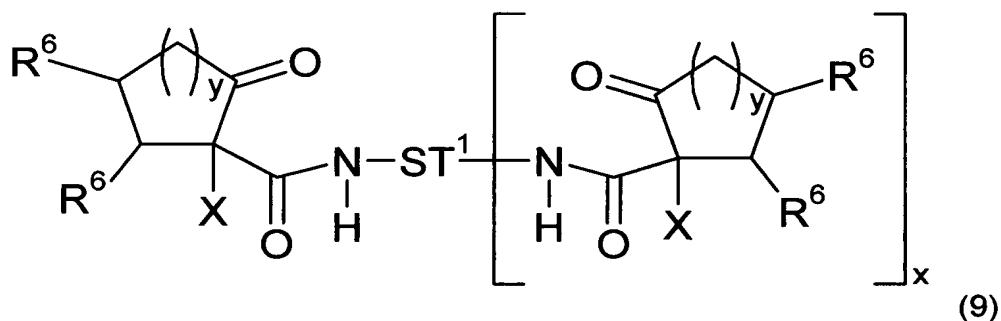
25          23. Emprego de acordo com a reivindicação 22, para preparação de modificadores de resiliência à baixa temperatura.

30          24. Emprego de acordo com a reivindicação 19 para preparação de reguladores de viscosidade, agentes anti-estáticos, de componentes de misturação para borrachas de silicone, que podem ser reticuladas peroxidicamente ou por hidrosililação (catálise de platina) para formar elastômeros, e lá levam à modificação de propriedades tensoativas, à modificação da difusão de gases, líquidos etc., ou à modificação do comportamento de intumescimento dos elastômeros de silicone, de amaciante para fibras têxteis para

o tratamento antes, durante e depois da lavagem, de agentes para modificação de fibras naturais e sintéticas, como por exemplo cabelos, fibras de algodão e fibras sintéticas, tais como fibras de poliéster e fibras de poliamida assim como tecidos mistos de agentes têxteis, de agentes para acabamento 5 têxtil, bem como de formulações contendo detergentes como agentes de lavagem, detergentes.

25. Formulações de agentes de lavagem, formulações cosméticas, formulações para tratamento de fibras, contendo pelo menos um composto de poliamida-polissiloxano como definido em uma das reivindicações 10 15 até 15.

26. Composição reativa contendo pelo menos um composto de fórmula

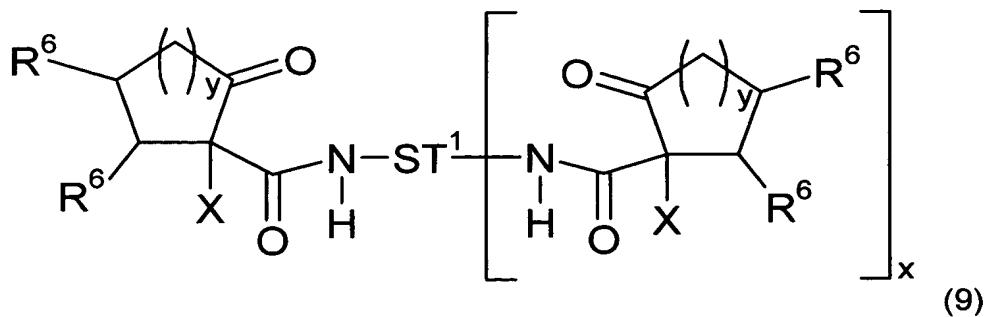


assim como pelo menos um composto de fórmula

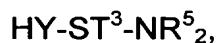


15 onde x, y, X, Y, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup>, ST<sup>2</sup> são como definidos acima, com a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup> e/ou ST<sup>2</sup> abrange um radical polissiloxano.

27. Composição reativa, contendo pelo menos um composto de fórmula



onde x, y, X, Y, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup> são como definidos acima,  
pelo menos um composto de fórmula



onde Y, ST<sup>3</sup> e R<sup>5</sup> são conforme definidos acima, e

- 5 pelo menos um composto de fórmula



na qual

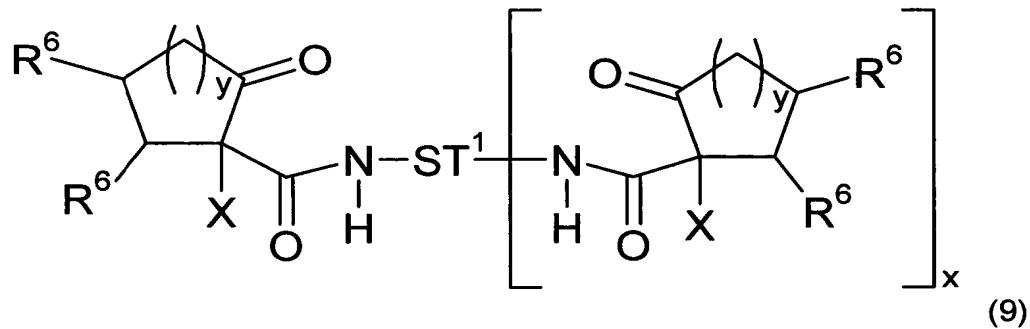
Q é um radical capaz de alquilação de um grupo amino, e ST<sup>4V</sup>  
junto com a partícula da molécula originada a partir de Q após a reação de  
10 quaternização forma o radical ST<sup>4</sup>,

com a condição de que pelo menos um dos radicais ST<sup>1</sup>, ST<sup>3</sup>  
e/ou ST<sup>4</sup> abrange um radical de poliorganossiloxano.

28. Composição endurecida, obtinível por endurecimento das  
composições reativas de acordo com a reivindicação 19 ou 20.

15 29. Composição endurecida de acordo com a reivindicação 21,  
escolhida a partir de um revestimento e um elastômero.

30. Composto de fórmula



na qual x, y, X, R<sup>6</sup>, ST<sup>1</sup> são conforme definidos acima, com a condição de  
que o radical ST<sup>1</sup> abrange pelo menos um radical de polissiloxano.

## **RESUMO**

Patente de Invenção: "**COMPOSTOS DE POLIAMIDA POLISSILOXANO**".

A presente invenção refere-se a novos compostos de poliamida-polissiloxano, a um processo para sua preparação, ao seu uso, a precursores para sua preparação e a composições reativas que contêm os precursores.