



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0815854-1 B1



(22) Data do Depósito: 02/04/2008

(45) Data de Concessão: 20/08/2019

(54) Título: ABSORVENTE ULTRAVIOLETA E MÉTODO PARA SEU USO; COMPOSIÇÃO COSMÉTICA; DE REVESTIMENTO; E DE POLÍMERO ORGÂNICO E COMPOSTO DA FÓRMULA GERAL I

(51) Int.Cl.: A61K 8/37; A61Q 17/04; C07C 69/734; C09D 5/32.

(52) CPC: A61K 8/37; A61Q 17/04; C07C 69/734; C09D 5/32.

(30) Prioridade Unionista: 27/09/2007 JP PCT/JP2007/068836.

(73) Titular(es): LEAD CHEMICAL CO., LTD..

(72) Inventor(es): MASAO MORI; HARUO SAITO.

(86) Pedido PCT: PCT JP2008056589 de 02/04/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/041098 de 02/04/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/03/2010

(57) Resumo: ABSORVENTE ULTRAVIOLETA E MÉTODO PARA SEU USO; COMPOSIÇÃO COSMÉTICA; DE REVESTIMENTO; E DE POLÍMERO ORGÂNICO E COMPOSTO DA FÓRMULA GERAL I. Para prover um composto absorvente ultravioleta que exiba ação inibitória ultravioleta sobre uma ampla extensão de comprimento de onda, tendo não somente alto poder absorvente na região UVA mas também poder absorvente na região UVB, e que também seja excelente em solubilidade, provendo um novo absorvente ultravioleta que contenha o composto como um componente ativo, exibindo alta capacidade de absorção da onda-A ultravioleta. É provido um novo composto absorvente ultravioleta que exibe ação inibitória ultravioleta sobre uma ampla extensão de comprimento de onda, tendo não somente alto poder de absorção na região UVA mas também poder de absorção na região UVB, bem como que exiba também excelente solubilidade, cujo composto seja qualquer um daqueles da fórmula geral (I): [fórmula química] onde -OA é um grupo donativo elétron. Além disso, é provido um absorvente ultravioleta que contenha o composto acima como componente ativo, exibindo alta capacidade de absorção da onda-A ultravioleta.

“ABSORVENTE ULTRAVIOLETA E MÉTODO PARA SEU USO; COMPOSIÇÃO COSMÉTICA; DE REVESTIMENTO; E DE POLÍMERO ORGÂNICO E COMPOSTO DA FÓRMULA GERAL I”.

[0001] A presente invenção relata um absorvente ultravioleta para a inibição dos raios ultravioleta.

[0002] A luz solar é dividida no raio ultravioleta, raio visível e raio infravermelho de acordo com o comprimento da onda de luz. Entre eles, o raio ultravioleta tem aspectos benéficos como a geração de vitamina D nos corpos humanos e de acordo com isso o banho de sol tem sido recomendado por um longo período. Entretanto, acompanhado pela destruição da camada de ozônio na estratosfera, a quantidade de raios ultravioleta A alcançando a superfície da terra tem aumentado e um dano à saúde causado pelos raios ultravioleta têm se tornado um perceptível problema. Como danos à saúde, há danos severos à saúde como a queimadura solar e danos crônicos à saúde como um risco aumentado de doenças, por exemplo, câncer de pele como um resultado da acumulação do dano sobre um longo período. Então, em relação a isto serão necessárias medidas de contenção que efetivamente bloqueiem o nocivo raio ultravioleta A os corpos humanos.

[0003] O raio ultravioleta é dividido em três tipos, notadamente, onda ultravioleta A tendo um grande comprimento de onda (320 à 400 nm), onda ultravioleta B tendo um médio comprimento de onda (280 à 320 nm) e uvc tendo um pequeno comprimento de onda (200 à 280 nm). entretanto, o uvc e uma parte do onda ultravioleta B (de 290 nm ou menos no comprimento de onda) são absorvidos na camada de ozônio, e assim sendo eles raramente alcançam a superfície da terra. o raio ou a proporção dos raios ultravioleta na luz solar alcançando a superfície da terra é de aproximadamente 6% e esses raios ultravioleta, computam por aproximadamente 90 à 95% e o onda ultravioleta B para o resto. A onda ultravioleta A penetra profundamente na derme e sendo relacionado às causas do enrugamento e declínio da pele.

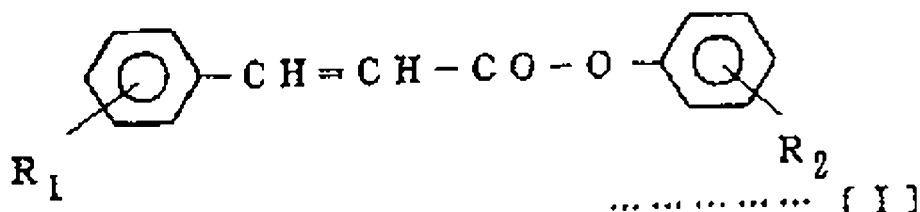
Em adição, o onda ultravioleta A produz mutações na melanina na epiderme. resultando em uma pele no escurecimento da pele (bronzamento). por outro lado, o onda ultravioleta B causa inflamação da pele (queimadura do sol) em um curto período e uma pigmentação após poucos dias.

[0004] No sentido de prevenir os danos à saúde pela exposição aos raios ultravioletas, existem cosméticos geralmente usados (por exemplo, cremes protetores solares) nos quais um componente para a prevenção dos raios ultravioleta é combinado. Como composto de prevenção de raios ultravioleta combinado com um tipo de cosmético, sendo absorventes ultravioleta orgânicos que absorvem raios ultravioleta e agentes dispersadores de ultravioleta inorgânico que reduzem a quantidade dos raios ultravioleta Atingindo a pele pela reflexão e dispersão deles. Em muitos casos, esses cosméticos são feitos de uma combinação de múltiplos agentes dispersadores absorventes ultravioleta, fazendo uso de suas características.

[0005] Os absorventes ultravioleta têm sua própria absorção dos comprimentos das ondas definidos pela estrutura química das substâncias e, os absorventes onda ultravioleta B , etilhexila-2-ácido metoxicinâmico-p sendo amplamente usado (ver documento patente 1). por outro lado, existem somente poucos cosméticos protetores de ultravioleta comercialmente viáveis no presente que contém uma absorvente ultravioleta orgânico com altas capacidades de absorção no limite do comprimento de onda onda ultravioleta A. em adição, 4-terta-butila-4-metoxi-benzoilmetano (ver documento patente 2) usado no presente, como absorvente tendo uma capacidade de absorção onda ultravioleta A , entretanto, ele sendo pobre na solubilidade dos solventes usados para cosméticos em geral, que os torna para ter uma grande limitação para a preparação de cosméticos danosos para os corpos humanos.

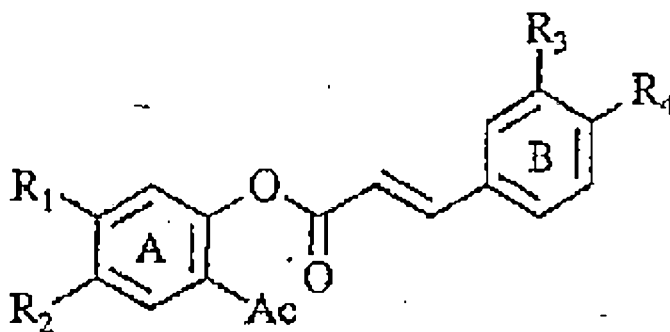
[0006] Em adição, como uma invenção relacionada à um composto de éster ácido alcoxicinâmico-p, no Documento Patente 3, é revelado um material de

gravação termo-sensitivo caracterizado por sua camada de desenvolvimento da cor termo-sensitiva contendo ao menos um tipo de composto de éster de ácido cinâmico da seguinte Fórmula Geral:



[0007] (onde R₁ é uma grupo alquila, um grupo aralquila, um grupo alcoxila, um grupo cciclohexila ou um grupo alógeno; e R₂ sendo um grupo alquila, um grupo aralquila, um grupo alcoxila, um grupo alcila, um grupo ciclohexila, um átomo de hidrogênio ou um átomo de halogênio), e sendo descrito como éster etilfenila-p ácido metocinâmico-p como específico exemplo dos composto de éster ácido cinâmico. Entretanto, no Documento Patente 3, não está indicado que o composto de éster ácido cinâmico é usado como um absorvente ultravioleta.

[0008] Além disso, o Documento Patente 4 revela um absorvente ultravioleta caracterizado por conter um composto não saturado de difenila, e como o composto não saturado de difenila, o composto (reivindicação 3) da seguinte Fórmula Geral:



[0009] (onde R₁, R₂, R₃ e R₄ são H ou um grupo alcoxila) sendo exemplificado. Um importante aspecto a ser notado aqui é que o composto

não saturado de difenila da Fórmula Geral é um composto no qual dos dois grupos fenila (A) tem um AC (grupo acetila).

[Documento Patente 1]

[00010] Pedido de Patente Japonês Publicação No. JP-A-2001-49233

[Documento Patente 2]

[00011] Pedido Japonês de Patente Publicação No. JP-A-2004-51567

[Documento Patente 3]

[00012] Pedido Japonês de Patente Publicação No. JP-A-3-297685

[Documento Patente 4]

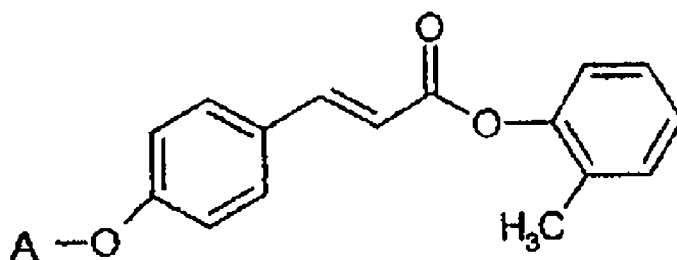
[00013] Pedido Japonês de Patente Publicação No. JP-A-7-26247

[00014] Entretanto, o objetivo do acima absorvente ultravioleta (etilexila-2-ácido metoxicinâmico-p) no relatado estado da técnica tem uma suficiente capacidade de absorção no alcance do onda ultravioleta A . Em adição, cosméticos protetor solar contendo como principal objetivo o absorvente ultravioleta tem uma capacidade de absorção ultravioleta que não significativamente aumenta durante todo o curso do tempo de irradiação do ultravioleta. Assim sendo, os referidos cosméticos protetores solares não satisfatoriamente atinge as necessidades dos usuários para uma sustentada capacidade de absorção ultravioleta, face aos cosméticos necessitarem ser reaplicados na pele queimada pelo sol frequentemente em regulares intervalos de tempo. Em adição, foi confirmado que o absorvente ultravioleta 4-terta-4-metoxi-benzoilmetano que absorve onda ultravioleta A, tem uma capacidade de absorção ultravioleta que diminui no inteiro curso do tempo de irradiação ultravioleta. Devido a este fato confirmado, e sendo pobre a solubilidade como acima mencionado, 4-terta-4-metoxi-benzoilmetano não é necessariamente adequado para aplicações práticas como cosméticos.

[00015] No sentido de solucionar os problemas acima descritos, é um objetivo da presente invenção prover um novo absorvente ultravioleta com uma alta capacidade de absorção da onda ultravioleta que contém, como ingrediente ativo, um composto de absorção ultravioleta tendo: uma forte

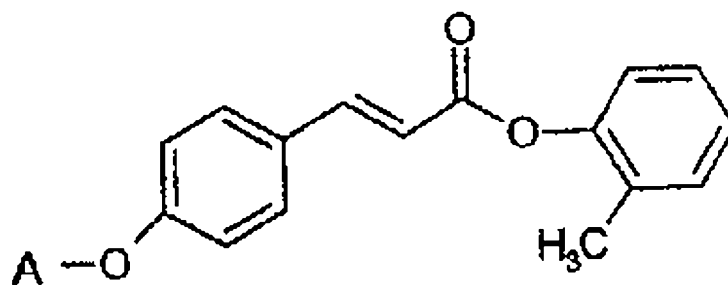
capacidade de absorção no alcance da onda ultravioleta A; uma capacidade de absorção ultravioleta que não diminua durante todo o curso do tempo da irradiação ultravioleta; e uma excelente solubilidade. Em adição, é um outro objetivo da presente invenção prover um método para o uso de um absorvente ultravioleta capacitado para ser usado em uma aplicação requerendo um sustentado efeito de absorção ao raio-A ultravioleta, e prover uma composição cosmética, uma composição de revestimento e uma composição de polímero orgânico que contenha absorvente ultravioleta. Além disso, é ainda outro objetivo da presente invenção prover um composto absorvente ultravioleta que seja um ingrediente ativo do absorvente ultravioleta.

[00016] A presente se refere à: de acordo com um primeiro aspecto, um absorvente ultravioleta incluindo, como um ingrediente ativo, um composto da Fórmula Geral I:



(onde -OA é um grupo alcoxila) que exibe uma capacidade de absorção da onda ultravioleta A que aumenta todo o tempo e que tenha uma capacidade de absorção da onda ultravioleta B; de acordo com um segundo aspecto, o absorvente ultravioleta de acordo com o primeiro aspecto no qual o -OA é um grupo metoxi; de acordo com um terceiro aspecto, o absorvente ultravioleta de acordo com o primeiro aspecto no qual o -OA é um grupo etoxi; de acordo com um quarto aspecto, um método de uso de um absorvente ultravioleta, caracterizado por o absorvente ultravioleta de acordo com um dos primeiro à terceiro aspectos ser aplicado à um material cujo uso requeira um sustentável efeito de absorção do A ultravioleta; de acordo com

um quinto aspecto, o método de acordo com um quarto aspecto no qual o material é uma composição cosmética; de acordo com um sexto aspecto, o método de uso de acordo com o quarto aspecto no qual o material é uma composição de revestimento; de acordo com um sétimo aspecto, o método de uso de acordo com o quarto aspecto no qual o material é um polímero orgânico suscetível à degradação ultravioleta; de acordo com um oitavo aspecto, uma composição cosmética, caracterizada por conter um absorvente ultravioleta como descrito em um dos primeiro à terceiro aspectos; de acordo com um nono aspecto, uma composição de revestimento, caracterizada por incluir um absorvente ultravioleta como descrito em um dos primeiro à terceiro aspectos; de acordo com um décimo aspecto, uma composição de polímero orgânico, caracterizada por incluir o absorvente orgânico como descrito em um dos primeiro à terceiro aspectos; e de acordo com um décimo primeiro aspecto, um composto da Fórmula Geral I:



(onde -OA é um grupo metoxi ou um grupo etoxi).

[00017] De acordo com isso, a presente invenção poderá prover um absorvente ultravioleta que: tenha uma forte capacidade de absorção em um alcance de onda ultravioleta A e uma capacidade de absorção no alcance do onda ultravioleta B para ter um efeito inibitório ultravioleta em um alcance de comprimento de onda; tenha características não encontradas na capacidade de absorção ultravioleta encontrada no relatado estado da técnica que aumenta durante todo o curso do tempo de irradiação ultravioleta em ambos alcances onda ultravioleta A e onda ultravioleta B ; e

tendo excelente solubilidade. Em adição, o uso do absorvente ultravioleta de acordo com a presente invenção poderá prover extrema efetiva inibição ultravioleta em vários campos de aplicação. Referidos campos de aplicação incluem cosméticos de várias preparações como as quase-drogas que são diretamente aplicadas à pele humana para o bloqueio de raios ultravioleta e das quais um sustentado efeito de absorção do A violeta é requerido; e materiais que necessitem absorver ou bloquear raios ultravioleta, por exemplo, vestimentas de tecido, vestimentas de não tecido, produtos plásticos como películas plásticas e folhas plásticas, produtos de borracha e de revestimento. Em outras palavras, um método para uso de um absorvente ultravioleta possuindo referidos efeitos e vantagens será desenvolvido. Em adição, a presente invenção poderá prover uma composição contendo um absorvente ultravioleta extremamente vantajoso e adequado para produtos para essas aplicações. Além disso, a presente invenção poderá prover um composto absorvente ultravioleta que seja um ingrediente ativo dos referidos absorventes ultravioleta.

[00018] Por exemplo, quando o absorvente ultravioleta da presente usado for usado como um componente em cosméticos protetores solares, seu efeito inibitório ultravioleta será mantido por um longo período de tempo em um alto nível sem a frequente reaplicação do cosmético como no caso conhecido e revelado no estado da técnica, face ao absorvente ultravioleta da presente invenção ter uma capacidade de absorção ultravioleta que aumenta no curso do tempo da irradiação ultravioleta. O efeito inibitório dos absorventes ultravioleta conhecidos pelo estado da técnica, por outro lado, diminuem e não acentuam por todo o curso de tempo a irradiação ultravioleta, e dessa forma será frequente a reaplicação de uma composição de revestimento, o revestimento feito da composição de revestimento inibidora da absorção dos nocivos raios ultravioleta sobre um longo período de tempo, e as películas de revestimento obtendo realçado longo tempo e segurança. A razão disto é que o absorvente ultravioleta tem um efeito

inibitório ultravioleta sobre uma ampla extensão de espectro de comprimento de onda, e tendo ainda uma característica que sua capacidade de absorção ultravioleta é aumentada pela irradiação do raio ultravioleta. O absorvente ultravioleta poderá efetivamente ser utilizado ainda como um estabilizador para polímeros orgânicos por ser misturado em polímeros orgânicos ou ser aplicado à superfície dos polímeros.

[00019] A invenção será melhor compreendida, fazendo-se detalhada referência aos desenhos em anexo, apresentados em caráter exemplificativo e não limitativo, nos quais:

- A Figura 1 é uma figura mostrando um espectro de absorção ultravioleta de um composto metoxicinamato-4-tolueno-O obtido no Exemplo 1;
- A Figura 2 é uma figura mostrando um espectro da absorção ultravioleta de um composto metoxicinamato-4-tolueno-O obtido no Exemplo 2;
- A Figura 3 é uma figura mostrando um espectro da absorção ultravioleta de etilhexila-2 ácido metoxicinâmico-4 da do Exemplo Referência 1;
- A Figura 4 é uma figura mostrando o espectro da absorção ultravioleta do composto do Exemplo 1 medido para diferentes tempos de irradiação ultravioleta;
- A Figura 5 é uma figura mostrando o espectro da absorção ultravioleta do composto do Exemplo 2 medido para diferentes tempos de irradiação ultravioleta;
- A Figura 6 é uma figura mostrando o espectro da absorção ultravioleta do composto do Exemplo Referência 1 medido para diferentes tempos de irradiação ultravioleta;
- A Figura 7 é uma figura mostrando o espectro da absorção ultravioleta do composto do Exemplo Referência 2 medido para diferentes tempos de irradiação ultravioleta.

[00020] O absorvente ultravioleta da presente invenção será agora ainda descrito em detalhes.

[00021] O absorvente ultravioleta da presente invenção é caracterizado por conter o composto da Fórmula Geral I como ingrediente ativo. Específicos exemplos do composto incluem metoxicinamato-4-tolueno-O no qual –OA na Fórmula Geral I é um grupo metoxi e etoxicinamato-4-tolueno no qual –OA na Fórmula Geral I é um grupo etoxi.

[00022] Em adição, o absorvente ultravioleta da presente invenção poderá ser usado com uma combinação de compostos absorventes ultravioleta conhecidos no estado da técnica, ao longo com o composto da Fórmula Geral I. Específicos exemplos do composto de absorção ultravioleta conhecidos no estado da técnica incluem uma mistura de 2-(4-(2-hidroxi-3-dodeciloxy-propila)oxi-2-hidroxifenila)-4,6-(bis(2,4-dimetilfenila))-1,3,5-triazina e 2-(4-(2-hidroxi-3-trideciloxy-propila)oxi-2-hidroxifenila)-4,6-(bis(2,4-dimetilfenila))-1,3,5-triazina (nome comercial: TINUVIN 400; fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp.); 2-{4-octil-2-metiletanoato)oxi-2-hidroxifenila))-1,3,5-triazina (nome comercial: TINUVIN 777; fabricado por Ciba Specialty Chemicals Corp.), 2-hidroxi benzofenone, 5-cloro-2-hidroxibenzofenone, 2,4-bihidroxibenzofenone, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenone, 2-hidroxi-4-octadeciloxibenzofenone, 2,2'-bihidroxi-4-metoxibenzofenone, 2,2'-bihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenone, fenilsilicar, p-terta-butilfenilsalicilato, p-(1,3,3-terta-butilfenilsalicilato, p-(1,3,3-tetrametilbutila) fenilsalicilato, 3-hidroxifenilbenzoato, fenilene-1,3-dibenzoato, 2-(2-hidroxi-5'-metilfenila) benzotriazole, 2-(2-hidroxi-5-terta-butilfenila)5-cloro benzotriazole, 2-(2-hidroxi-3,5-bi-terta-butilfenila) benzotriazole, 2-(2-hidroxi-5-terta-butilfenila) benzotriazole, 2-(2-hidroxi-4-octilfenila) benzotriazole, e 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenila)-2H-benzotriazole. Estes compostos absorventes ultravioleta poderão ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos dos mesmos. Em adição, o absorvente ultravioleta da presente invenção tem uma particular resistente capacidade de absorção do A violeta. Assim sendo, os raios ultravioleta em um amplo limite de alcance de comprimento de onda poderá ser inibido pela combinação do absorvente

ultravioleta da presente invenção com um absorvente ultravioleta que tenha uma resistente capacidade de absorção do B ultravioleta.

[00023] O absorvente ultravioleta da presente invenção poderá ser usado em qualquer material e para qualquer finalidade de uso enquanto o material é requerido possuir um efeito de absorção do A ultravioleta sustentado. O absorvente ultravioleta poderá ser combinado em , por exemplo, preparações externas para a pele, como composições cosméticas, revestimentos, tintas, pigmentos, várias resinas, borrachas sintéticas, látex, películas e fibras. A quantidade da combinação dos mesmos poderá ser determinada de acordo com a capacidade de absorção do ultravioleta que seja almejada.

[00024] Quando o absorvente ultravioleta da presente invenção for combinado com uma composição cosmética, a forma da composição cosmética não estará particularmente limitada, enquanto o efeito da presente invenção poderá ser exibido. Exemplos da mesma, incluem uma composição cosmética protetora solar na forma de produto de um ungüento, um creme, uma emulsão, uma loção, etc. Em uma composição cosmética, o absorvente ultravioleta da presente invenção poderá ser usado em combinação com vários componentes geralmente usados nas composições cosméticas como pigmentos, soluções oleosas, surfactantes, compostos de flúor, resinas, gomas, anti-sépticos, perfumes, humectantes, umectantes, sais, solventes, anti-oxidantes, agentes queliformes, neutralizadores, ajustadores de pH, repelentes de insetos, iniciadores de polimerização, plastificadores, componentes ativos fisiológicos, catalisadores e engrossadores. Quando o absorvente ultravioleta da presente invenção for combinado com uma composição cosmética, a quantidade da combinação da mesma poderá ser determinada de acordo com a capacidade de absorção ultravioleta que for almejada, entretanto, será usualmente de 0.001 à 30% pela massa, preferivelmente de 0.01 à 10% pela massa, baseado na massa total da composição;

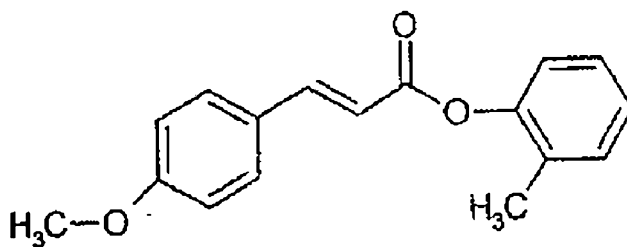
[00025] Em adição, para a finalidade de prevenção na deterioração da qualidade, coloração, deterioração no frescor, etc., de alimentos ou outros causados pelos raios ultravioleta, o absorvente ultravioleta da presente invenção poderá ser usado em materiais de embalagem para alimentos e outros, por exemplo uma película de resina feita de polietileno, polipropileno, cloreto de polivinil, nylon, poliéster, álcool polivinil e outros, sendo adicionado à, dispersado em ou aplicado nos materiais de embalagem.

[00026] Em adição, o absorvente ultravioleta da presente invenção poderá ser usado em uma composição de revestimento e acentuando sua ação no tempo. A quantidade da combinação da mesma será preferivelmente na faixa de 1 à 30% pela massa, baseado na massa total da composição de revestimento. Em adição, o absorvente ultravioleta da presente invenção poderá ser usado em combinação com outros aditivos usados nas composições de revestimento conhecidas pelo estado da técnica. Os solventes usado neste caso não estarão a particularmente limitados e um apropriado solvente orgânico poderá ser selecionado como perspectivas de acentuar a ação do tempo na aplicação das composições de revestimento, homogeneidade e maciez do revestimento, e a adesão do revestimento ao material de base.

[Exemplos]

[Exemplo 1]

Síntese de um composto de metoxicinamato-4-tolueno-O



(Síntese)

[00027] 16.7 g de cresol-O (0.154 mol, 1.1 equivalentes) foi adicionado à e dissolvido e, 28 mL de dimetilformamida e ao mesmo, 16.25 g (0.161 mol, 1.15 equivalentes) de trietilamina sendo adicionado. A seguir, enquanto mantinha-se a resultante mistura da reação em 40° C ou menos, 27.6 g (0.140 mol, 1 equivalente) de cloreto de metoxicinamoil (sintetizado pela reação de ácido de metoxicinâmico-4 e cloreto de tionil de acordo com o método padrão) sendo gradualmente adicionado à mistura da reação para efetuar a reação. Após a complementação da reação, a mistura da reação foi aquecida de 50 à 50° C e então, 34 mL d água foi gradualmente adicionada para resfriar a mistura da reação à 10° C ou menos. Um cristal foi obtido pela filtragem da mistura da reação e lavado com álcool isopropila pulverizado sobre o cristal. Então, 31.6 g de um produto bruto foi obtido pela secagem da pressão reduzida do cristal. A seguir, o produto bruto foi re-cristalizado em álcool de isopropila para obter 30.2 g de metoxicinamato-4-tolueno-O colorido de branco (produção: 80.23%).

(Valores das propriedades físicas e dados do espectro)

Ponto de fundição: 93 à 94° C

Dados do espectro:

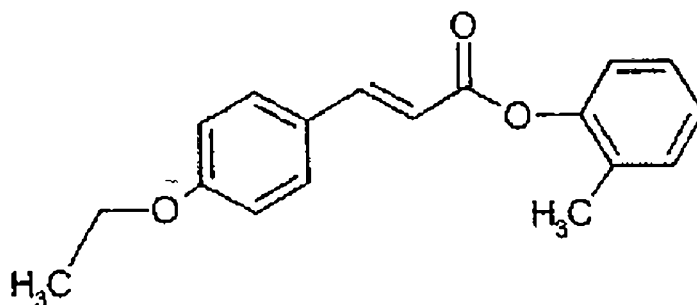
IR (ν cm⁻¹) (Método KBr): 1713, 1628 , 1600, 1510, 1448, 1464, 1335, 1327, 1312, 1260, 1220, 1175, 1146, 1110, 1030, 839, 745, 532

¹H-NMR (300 MHz/CDCl₃) δ ppm: 2.20 (s, 3H, Ph-CH₃), 3.85 (s, 3H, Ph-OCH₃), 6.53 (d, 1H, J=16 Hz, Ph-CH=CH-COO), 7.84 (d, 1H, J=16 Hz, Ph-CH=CH-COO), 6.7 à 7.7 (m, 8H, Ar)

[00028] O espectro da absorção do raio ultravioleta do composto obtido no Exemplo 1 foi medido e o resultado mostrado na Figura 1 foi obtido.

[00029] [Exemplo 2]

Síntese de um composto de etoxicinamato-4-tolueno-O



(Síntese)

[00030] Para 14.75 mL de dimetilformamida, 8.16 de cresol-O (0.075 mol, 1.1 equivalentes) e 7.86 g (0.078 mol, 1.15 equivalentes) de trietilamina foram adicionados. A seguir, enquanto mantendo-se a resultante mistura da reação de 40 à 45° C, 14.3 g (0.0676 mol, 1 equivalente) de cloreto de etoxicinamoil-4 (sintetizado pela reação de ácido etoxicinâmico-4 e cloreto de tionol de acordo com o método padrão) foram gradualmente adicionados à mistura da reação para efetuar a reação. Após a complementação da reação, a mistura da reação foi aquecida de 50 à 60° C e então, 36 mL de metanol foi gradualmente adicionado para resfriar a mistura da reação à 10° C ou menos. Um cristal foi obtido pela filtragem da mistura da reação e lavado com álcool isopropila pulverizado sobre o cristal. Então, 16.4 g de um produto bruto foi obtido pela secagem da pressão reduzida do cristal. A seguir, o produto bruto foi re-cristalizado em álcool de isopropila para obter 13.2 de etoxicinamato-4-tolueno-O colorido de branco (produção: 69.1%).

(Valores das propriedades físicas e dados do espectro)

Ponto de fundição: 108 à 109° C

Dados do espectro:

IR (ν cm⁻¹)(Método KBr): 1719, 1629, 1601, 1512, 1489, 1471 , 1326, 1312 , 1260, 1221, 1207, 1174, 1145, 1042, 999, 838 , 751

¹H-NMR (300 MHz/CDC1₃) δ ppm: 1.44 (t, 3H, J=6.6 Hz, CH₃, CH₂O), 2.22 (s,3H, Ph-CH₃) , 4.09 (q,2H, J=6.6 Hz , CH₃CH₂ O), 6.52 (d, 1H, J=16 Hz,

Ph-CH=CH-COO), 7.83 (d, 1H, J=16 Hz, Ph-CH=CH-COO), 6.7 à 7.7 (m, 8H, Ar)

[00031] O espectro da absorção do raio ultravioleta do composto obtido n o Exemplo 2 foi medido para obter o resultado mostrado na Figura 2.

[00032] [Exemplo Referência 1]

[00033] etilhexila-2-ácido metoxicinâmico-4)fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

[00034] O espectro do raio ultravioleta do Exemplo Referência 1 foi medido para obter o resultado mostrado na Figura 3.

[00035] [Exemplo Referência 2]

[00036] 4-terta-butila-4'-metoxi-dibenzoilmetano (fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

[00037] A comparação do espectro de absorção ultravioleta dos compostos da presente invenção mostrados nas Figuras 1 e 2 com o espectro da absorção ultravioleta de um composto absorvente onda ultravioleta B conhecido pelo estado da técnica mostrado na Figura 3 revelou que os compostos da presente invenção tem sua máxima absorção em uma extensão de comprimento de onda superior do que o composto da absorção onda ultravioleta B conhecido pelo estado da técnica, e tendo muitas faixas de absorção no alcance do onda ultravioleta B . Assim sendo, foi mostrado que os compostos da presente invenção têm um excelente efeito de absorção ultravioleta no alcance da onda ultravioleta A. Os compostos da presente invenção tiveram uma capacidade de absorção também no alcance da onda ultravioleta B. Assim sendo, como mostrado os compostos da presente invenção tem um efeito inibitório ultravioleta sobre uma ampla extensão do comprimento da onda.

[Exemplo Teste 1]

Efeitos inibitórios ultravioleta

(Amostra)

[00038] Usando uma base de ungüento (fabricado por Sankyo Co., Ltd.; base plástica), a base de ungüento isolada (Amostra A) , um ungüento contendo o composto do Exemplo 1 em um conteúdo de 5% (Amostra B), um ungüento contendo o composto do Exemplo 2 em um conteúdo de 5% (Amostra C), um ungüento contendo o composto do Exemplo Referência 1 em um conteúdo de 5% (Amostra D), e um ungüento contendo o composto do Exemplo Referência 2 em um conteúdo de 5% (Amostra E) foram preparados.

[00039] A abdômen de um porco guiné macho do tipo Hartley de 5-6 semanas de idade foi depilado com um tosquiador de cabelo elétrico e ainda raspado com um barbeador elétrico no dia anterior da data do teste. Pentobarbital Na (30 mg/Kg) foi administrada na cavidade abdominal do porco guiné para anestesia e 100 mg de ungüentos ou de cada amostra foi suavemente aplicado ao abdômen do porco guiné em uma faixa em forma de 1.5 com de largura e 6 ou 7 cm de comprimento. Cinco minutos após a aplicação , a pele na parte aplicada foi coberta por um feltro que tinha seis (3x2) orifícios de formato arredondado de 1 cm de diâmetro cada e a pele coberta sendo irradiada (usando um aparelho de geração de eritema de raio ultravioleta (nome comercial: TK-151; fabricado por UNICOM Co., Ltd.)) com raios ultravioleta de 3.000 Lux por 90 segundos. Os efeitos inibitórios foram avaliados pela quantidade do esforço do eritema em formato arredondado gerado 24 horas após a irradiação. O resultado do mesmo é mostrado na Tabela 2. A quantidade das três posições para as quais a amostra foi aplicada é de 12 pontos, quando perfeita inibição foi observada.

[00040] Quantidades: 0 (não inibido totalmente); 1 (levemente inibido); 2 (aparentemente inibido); 3 (substancialmente inibido); 4 (perfeitamente inibido).

Tabela 1 Quantidades da inibição ultravioleta

Amostra	Quantidade da inibição ultravioleta
---------	-------------------------------------

Amostra A	0
Amostra B	10
Amostra C	11
Amostra D	11
Amostra E	9

[00041] Como mostrado na Tabela 1, foi confirmado que o ungüento contendo o composto do Exemplo 1 em um conteúdo de 5% e o ungüento contendo o composto do Exemplo 2 em um conteúdo de 5% tem efeitos inibitórios ultravioleta no mesmo nível ou níveis superiores daqueles do ungüento do composto do Exemplo Referência 1 em um conteúdo de 5% e o ungüento contendo o composto do Exemplo Referência 2 em um conteúdo de 5%, usados como controles positivos.

[00042] [Exemplo Teste 2]

Teste de solubilidade

(Amostra)

Amostra a: o composto metoxicinamato-4-tolueno-O sintetizado no Exemplo 1

Amostra b: o composto do Exemplo Referência 2

(Medição)

[00043] As quantidades dos vários solventes orgânicos capacitados para dissolver 100 mg de cada amostra em temperatura ambiente (23 à 25° C) foram medidas. Para dissolver a amostra, 50 mL de um tubo cônico de polipropileno (fabricado por CORNING Inc.) foi usado, e a dissolução foi realizada por agitação com um misturador (nome comercial> Vortex G-56; fabricado por Scientific Ind. Inc.) por 1 minuto.

(Resultado)

[00044] As quantidades (mL)(concentração) do solvente requerido para dissolver 100 mg de cada amostra são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2

Solvente	Amostra a	Amostra b
Etanol	10(1)	17.5(0.57)
Metanol	7.5(1.3)	12.5 (0.8)
Éter	3 (3.3)	1(10)
Acetona	1>(>10)	1>(>10)
Acetato de etila	1>(>10)	1>(>10)
Álcool isopropila	15 (0.67)	20(0.5)
Metilpirrolidina-n	1>(>10)	1>(>10)

[00045] A partir deste resultado, será aparente que o composto do Exemplo 1 tem melhor solubilidade que o composto do Exemplo Referência 2 em quase todos solventes orgânicos.

[Exemplo Teste 3]

Teste de irradiação ultravioleta

(Amostra)

Ungüentos (amostras B, C, D e E) preparados no Exemplo Teste 1 foram interpostos entre duas peças de placas de quartzo sintético para preparar amostras da medição.

(Método do teste)

[00046] A partir de uma luz radiada à partir de uma lâmpada de vapor de mercúrio de ultra alta pressão de 500 W (nome comercial: USH-500D; fabricada por Ushio Inc.), a luz visível foi removida através de um filtro de água de 5 cm e uma transmissão ultravioleta e o filtro de absorção da luz visível (nome comercial: UV-D33S; fabricado por AGC Techno Glass Co., Ltd.). Então cada amostra de medição foi irradiada com raios ultravioleta, muitos deles no alcance do onda ultravioleta A e onda ultravioleta B . O tempo de irradiação dos raios ultravioleta foi estabelecido em 0, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. Os resultados do teste são mostrados no espectro da absorção ultravioleta da Figura 4 à Figura 7).

(Resultado)

[00047] Com relação às amostras B e C, quando o tempo de irradiação se tornou mais longo, sua resistência da absorção no alcance onda ultravioleta B aumentou, e as amostras começaram a absorver luzes no alcance onda ultravioleta A enquanto mostrando um aumento na resistência da absorção durante todo o tempo. Apesar da amostra D ter capacidade de absorção no alcance onda ultravioleta B, esta resistência de absorção não substancialmente variará sobre todo o curso de tempo da irradiação ultravioleta. Com relação à amostra E, quando o tempo de irradiação ultravioleta se tornou mais longo, sua resistência de absorção no alcance onda ultravioleta B aumentou em alguns graus, mas sua resistência no alcance onda ultravioleta A diminuiu substancialmente.

[00048] A partir dos resultados acima, foi confirmado que os compostos do Exemplo Referência 1 e do Exemplo Referência 2 tem resistência de absorção que diminui ou mantem a mesma sob irradiação ultravioleta no esperado alcance ultravioleta, ou seja, nos alcances onda ultravioleta A e onda ultravioleta B, não mostrando qualquer aperfeiçoamento na capacidade de absorção ultravioleta. Por outro lado, os compostos do Exemplo 1 e do Exemplo 2 tem uma característica diferente daqueles de muitos outros absorventes ultravioleta que sua capacidade de absorção ultravioleta Aumenta ainda pela irradiação ultravioleta nos alcances onda ultravioleta A e onda ultravioleta B. assim sendo, esses compostos são extremamente esperados à se tornarem absorventes ultravioleta cobrindo os alcances onda ultravioleta A e onda ultravioleta B.

[Exemplos 3 e 4, Exemplo Comparativo 1]

Composições cosméticas

[00049] Os componentes 1 a 11 da seguinte Tabela 3 foram homogeneamente misturados para preparar uma mistura (a). Então, os componentes 12 a 15 foram homogeneamente misturados e então adicionado à mistura (a) e emulsificando a mistura para preparar uma emulsão protetora solar.

Tabela 3

No.	Componente	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo Comparativo 1
1	Metoxicinamato-4-tolueno-O (Exemplo 1)	20		
2	Etoxicinamato-4-tolueno-O (Exemplo 2)		20	
3	Etilhexila-2-ácido metoxicinâmico-4 (Exemplo Referência 1)			10
4	4-terta-butila-4'-metoxi-dibenzoilmetano (Exemplo Referência 2)			10
5	Decametilciclopentasiloxano	15	15	15
6	Ácido trimetilsiloxisilísico	5	5	5
7	Lauril PEG-9 polidimetilsiloxietildimeticona	1.5	1.5	1.5
8	Octametilciclotetrasiloxano	8.5	8.5	8.5
9	Isononanoato de isononila	5	5	5
10	Silicone hidrofobizado de dióxido de silicone	5	5	5
11	Silicone hidrofobizado de dióxido de silicone	8	8	8
12	Água purificada	25	25	2 5
13	Fenoxietanol	0 .5	0.5	0.5
14	Glicol butileni-3,1	3	3	3
15	Etanol	3.5	3.5	3.5

[Exemplo 5 à Exemplo 8]

[00050] Composições cosméticas

Em adição, de acordo com os seguintes exemplos combinados, as composições cosméticas foram preparadas.

Exemplo 5

% Pela massa

Ciclometicona	5.0
Óxido de zinco	9.0
Dimeticona	3.5
Glicerina	5.0

Etanol	5.0
Metoxicinamato-4-tolueno-O (Exemplo 1)	3.0
Perfluorohexildimetilbutila	6.0
Esqualeno	2.0
Copoliol-dimeticona	3.0
Óxido de titânio	3.0
Ceramida 2	2,5
Água	Balanço
Total	100.0

Exemplo 6

	% Pela Massa
Óxido de titânio octilsililatado	1.0
Óxido de zinco	3.0
Isostearato de sorbitol	1.0
Ácido de trifluoralquidimetilsiloxisilícico	3.0
Copoliol-perfluoralquildimeticona	2.0
Metiltrimeticona	5.0
Ciclometicona	10.0
Dimeticona	20.0
Metoxicinamato-4-tolueno-O (Exemplo 1)	2.0
Etanol	5.0
Paraben	0.1
Água	Balanço
Total	100.0

Exemplo 7

	% pela massa
Ciclometicona	25.0
Dimeticona	1.0
Etoxicinamato-4-tolueno-O (Exemplo 2)	5.0

Ácido Trimetilsiloxicinâmico	5.0
Glutathione	1.0
BG (glicol de butileno-3,1)	5.0
Ácido Isosteárico	1.0
Óxido de zinco	5.0
Óxido de titânio	2.0
Copolímero PPG-9/1 de glicol de polibutileno	1.0
Copoliol de dimeticona	0.5
Água	Balanço
Total	100.0

Exemplo 8

	% pela massa
Ciclometicona	15.0
Meticona	5.0
Óxido de zinco	7.0
Metoxicinamato-4-tolueno-O (Exemplo 1)	3.0
Etoxicinamato-4-tolueno-O	3.0
BG (glicol de butileno-3,1)	3.0
Polimetacrilato de metila	1.0
Oxibenzona-3	5.0
Ácido de trimetilsiloxisilícico	5.0
Copoliol de dimeticona	3.0
Palmitato de Octil	2.0
Álcool desnaturado	2.5
Água	Balanço
Total	100%

[Exemplo Teste 4]

[00051] Os efeitos do absorvente ultravioleta das emulsões protetoras solares obtidas no Exemplo 3 e no Exemplo 8 e no Exemplo Comparativo 1 foram avaliadas.

(Método do teste)

[00052] O abdômen de um porco guiné macho do tipo Hartley de 5-6 semanas de idade foi despelado com um tosquiador de cabelo elétrico e ainda raspado com um barbeador elétrico no dia anterior da data do teste. Pentobarbital Na (30 mg/Kg) foi administrado na cavidade abdominal do porco guiné em uma faixa formada de 1.5 cm de largura e 6 ou 7 cm de altura. Cinco minutos após a aplicação, a pele na parte aplicada foi coberta por feltro que tinha seis (3x2) orifícios de forma arredondada de 1 cm de diâmetro cada e a pele coberta foi irradiada (usando um aparelho de geração de eritema de raio ultravioleta (nome comercial: TK-151; fabricado por UNICOM Co., Ltd.)) com raios ultravioleta de 3.000 Lux. Os efeitos inibitórios foram avaliados pela quantidade do esforço do eritema gerado em formato arredondado, imediatamente após a irradiação ultravioleta para a emulsão protetora solar, ou após a irradiação ultravioleta por 30 minutos, 1 hora ou 2 horas. Os resultados do mesmo são mostrados na Tabela 4. A quantidade para as três posições nas quais a amostra foi aplicada foi de 12 pontos, quando perfeita inibição foi observada.

Quantidades: 0 (não totalmente inibido); 1 (levemente inibido); 2 (aparentemente inibido); 3 (quase perfeitamente inibido); 4 (perfeitamente inibido).

Tabela 4 - Quantidades da inibição ultravioleta de acordo com o tempo de irradiação

Amostra	0 minuto	Após irradiação UV por 30 minutos	Após irradiação UV por 1 hora	Após irradiação UV por 2 horas
Emulsão protetora solar do	12	11	12	12

Exemplo 3				
Emulsão protetora solar do Exemplo 4	12	12	12	12
Emulsão protetora solar do Exemplo 5	12	11	12	12
Emulsão protetora solar do Exemplo 6	11	12	11	11
Emulsão protetora solar do Exemplo 7	12	12	12	11
Emulsão protetora solar do Exemplo 8	11	11	12	12
Emulsão protetora solar do Exemplo Comparativo 1	12	11	9	8

[00053] As quantidades da inibição ultravioleta das emulsões protetoras solares do Exemplo 3 ao Exemplo 8 demonstraram um excelente efeito inibitório ultravioleta. As emulsões protetoras solares que permaneceram quase as mesmas mesmo na progressão do tempo da irradiação ultravioleta. Ao contrário, com relação à emulsão protetora solar do Exemplo Comparativo 1, quanto maior o tempo de irradiação ultravioleta, tornou menor a quantidade de inibição ultravioleta.

[00054] À partir desses resultados, foi encontrado que enquanto a emulsão protetora solar do Exemplo Comparativo 1 tem uma capacidade de absorção ultravioleta que diminui sobre o curso do tempo da irradiação ultravioleta, as emulsões protetoras solares do Exemplo 3 ao Exemplo 8 tem uma capacidade de absorção ultravioleta que não se diminuiu mesmo após um longo período de tempo de irradiação e que é mantida em alto nível todo o tempo nos alcances onda ultravioleta a e onda ultravioleta b .

[Exemplos 9 e 10 e Exemplos Comparativos 2 e 3]

[00055] Composições de revestimento

[00056] As composições de revestimento foram preparadas nas proporções de combinação mostradas na seguinte Tabela 5 e foram revestidas por spray em uma placa de resina de policarbinato de 3 mm em espessura (nome comercial: Lexan LS-2; fabricado por General Electric Company) de modo que a película de revestimento após cura se tornou 8 µm em espessura. O componente dos solventes orgânicos foi evaporado pela sujeição da película de revestimento à um tratamento de aquecimento em um forno à 80° C por 3 minutos, e a película de revestimento sendo irradiada com 3.000 mJ/cm² da quantidade integrada de luz em 340 nm à 380 nm no comprimento de onda (o valor medido por uma actinômetro de raio ultravioleta (nome comercial: UV-351 (tipo SN); fabricado por Orc Manufacturing Co., Ltd.)), usando uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão no ar para obter uma película de revestimento curada.

Tabela 5

Componente	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo Comparativo 2	Exemplo Comparativo 3
Hexacrilato de dipentacritritol	9.4	9.4	9.4	9.4
Acrilato de uretano	7.5	7.5	7.5	7.5
Tri (2-acriloiloxietil)	10.0	10.0	10.0	10.0
Benzofenone	0.9	0.9	0.9	0.9
Composto do Exemplo 1	3.1			
Composto do Exemplo 2		3.1		
Composto do Exemplo Comparativo 1			3.1	
Composto do Exemplo Comparativo 2				3.1
Bi(2,2,6,6-tetrametila-4-piperidila)sebacato	0.3	0.3	0.3	0.3
Isobutanol	15.6	15.6	15.6	15.6
Acetato de butila-n	18.8	18.8	18.8	18.8
Éter de monometila de glicol de propileno	21.9	21.9	21.9	21.0
Cetona de isobutila de metila	12.5	12.5	12.5	12.5
Intempéries	A	A	B	B

[Exemplo Teste 5]

[00057] Teste das intempéries das composições de revestimento

[00058] Usando uma lâmpada tipo arco de carbono de luz solar acelerando o teste na máquina de intempérie (de acordo com JIS K-5400 (1990) 9.8.1), a placa teste na qual uma película de revestimento foi formada estando sujeita ao tratamento por 3.000 horas para visualmente medir o estado da película de revestimento. A peça testada foi tirada da máquina de testes para a inspeção da flutuação, descascamento ou outros da película de

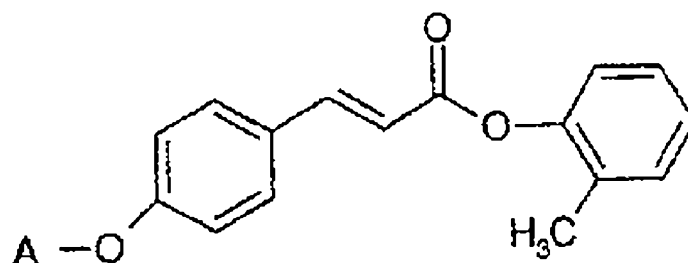
revestimento. A intempérie foi avaliada da seguinte maneira: a peça testada na qual, a flutuação, descascamento ou outro não fora causadas como avaliada como “A”, a pela testada na qual uma flutuação de 0.5 mm ou menos na largura à partir da fenda foi detectada como avaliada como “B” e a peça testada na qual uma flutuação de 0.5 mm ou mais na largura à partir da fenda foi detectada sendo avaliada como “C”. Os resultados da avaliação são mostrados na Tabela 5.

[00059] A partir dos resultados acima, foi encontrado que o absorvente ultravioleta da presente invenção é adequado para acentuar as intempéries de uma composição de revestimento.

[00060] A presente invenção é adequada em um campo se estendendo de produtos domésticos à produtos industriais onde um absorvente ultravioleta é utilizado. Exemplos incluem cosméticos e várias preparações como as quase-drogas que são diretamente aplicadas à pele humana para o bloqueio de raios solares, e vestimentas de tecido, vestimentas de não tecido, produtos plásticos como películas plásticas ou folhas, produtos de borracha, e revestimento, etc., que requerem absorção ou bloqueio dos raios ultravioleta.

REIVINDICAÇÕES

1. **“COMPOSTO ABSORVENTE ULTRAVIOLETA”** da Fórmula Geral I:



caracterizado por –OA ser um grupo alcoxi, exibindo uma capacidade de absorção das radiações ultravioleta A e ultravioleta B que aumenta com o tempo.

2. **“COMPOSTO ABSORVENTE ULTRAVIOLETA”** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por –OA ser um grupo metoxi.

3. **“COMPOSTO ABSORVENTE ULTRAVIOLETA”** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por –OA ser um grupo etoxi.

4. **“MÉTODO DE USO DE UM ABSORVENTE ULTRAVIOLETA”**, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado por o composto absorvente ultravioleta ser aplicado à um material cujo uso requeira um efeito sustentado de absorção das radiações ultravioletas A e B”

5. **“MÉTODO DE USO”**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o material ser uma composição cosmética.

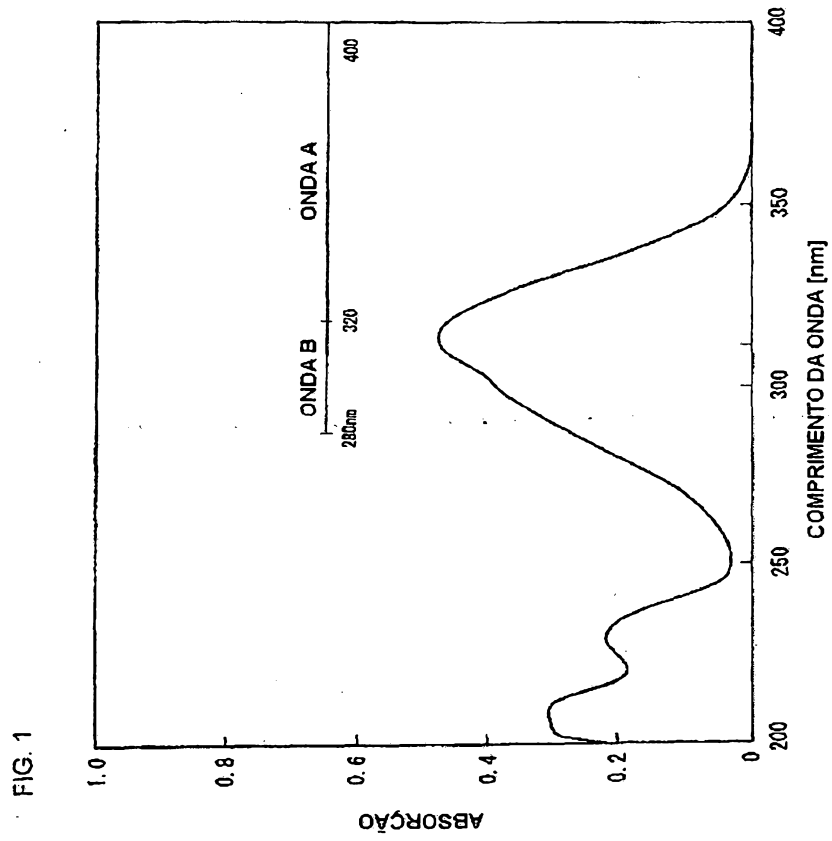
6. **“MÉTODO DE USO”**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o material ser uma composição de revestimento.

7. **“MÉTODO DE USO”**, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o material ser um polímero orgânico suscetível à degradação ultravioleta.

8. **“COMPOSIÇÃO COSMÉTICA”**, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizada por compreender o composto absorvente ultravioleta.

9. **“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO”**, de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizada por compreender o composto absorvente ultravioleta.

10. “**COMPOSIÇÃO DE POLÍMERO ORGÂNICO**”, de acordo com a as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizada por compreender o composto absorvente ultravioleta.



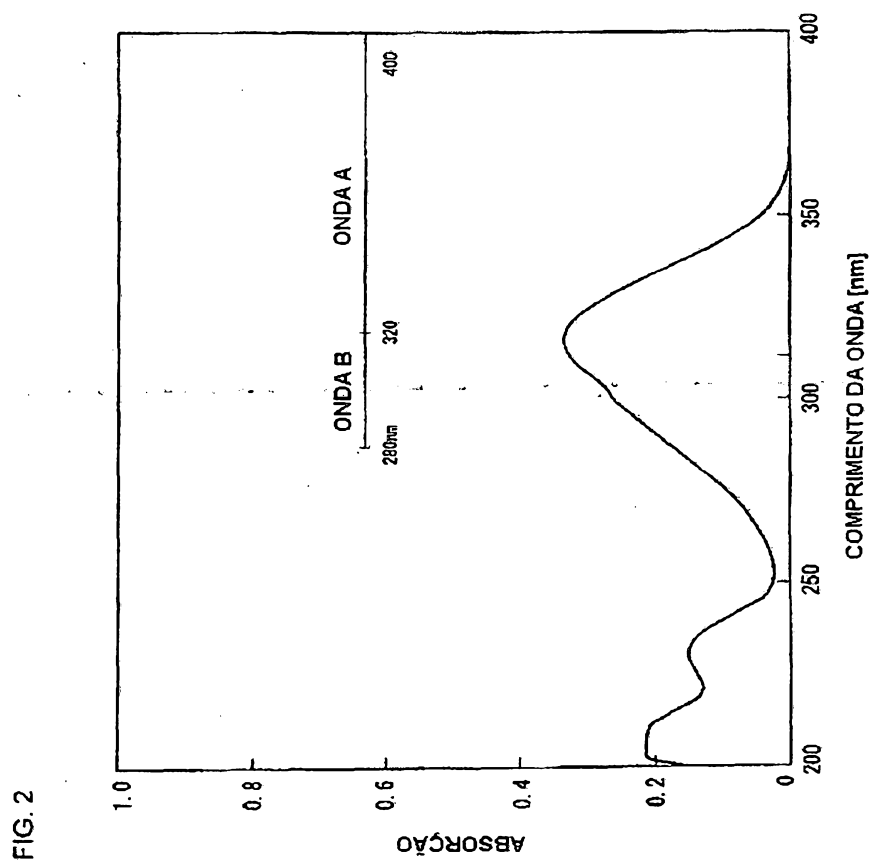


FIG. 3

