



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

(21) **PI0617385-3 A2**

(22) Data de Depósito: 06/10/2006
(43) Data da Publicação: 26/07/2011
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 7/08 2006.01
A61K 8/58 2006.01
A61K 8/898 2006.01

(54) Título: **TENSOATIVOS DE DISSILOXANO ORGANOMODIFICADOS RESISTENTES À HIDRÓLISE**

(30) Prioridade Unionista: 13/12/2005 US 11/300.100, 30/06/2006 US 11/427.913, 13/10/2005 US 60/726.409, 13/10/2005 US 60/726.409, 13/10/2005 US 60/726.409

(73) Titular(es): Momentive Performance Materials Inc.

(72) Inventor(es): George A. Policello, Mark D. Leatherman, Suresh K. Rajaraman

(74) Procurador(es): NELLIE ANNE DANIEL SHORES

(86) Pedido Internacional: PCT US2006039206 de 06/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/044552 de 19/04/2007

(57) Resumo: TENSOATIVOS DE DISSILOXANO ORGANOMODIFICADOS RESISTENTES À HIDRÓLISE
Composições compreendendo uma composição tensoativa assimétrica de disiloxano compreendendo uma composição de silicone compreendendo um silicone tendo a fórmula MM' onde M ou M' compreende um óxido de alquilpolialqueno carregando um substituinte selecionado a partir grupo consistindo em: R^{13} $(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b$ $(C_4H_8O)R^{14}$ e $R^{12}SiR_5R_6$ (R^{13} $(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b$ $(C_4H_8O)_cR^{14}$) que exibem resistência à hidrólise ao longo de uma ampla faixa de pH



PI0617385-3

"TENSOATIVOS DE DISSILOXANO ORGANOMODIFICADOS RESISTENTES À HIDRÓLISE"

Referência Cruzada com Pedidos Relacionados

Este pedido é uma Continuação-em-parte Pedido de Patente US nº de série 11/300.100 depositado em 13 de dezembro de 2005 que reivindica o benefício Pedido de patente Provisório US nº de série 60/726.409, depositado em 13 de outubro de 2005.

Campo da Invenção

10 A presente invenção refere-se as composições tensoativas de disiloxano que exibem resistência à hidrólise ao longo de uma ampla faixa de pH . Mais particularmente, a presente invenção refere-se a tais tensoativos de disiloxano resistente à hidrólise tendo um resistência à hidrólise entre um pH de aproximadamente 3 a um pH de aproximadamente 12.

Histórico da Invenção

20 A aplicação tópica de composições líquidas a superfícies tanto de objetos animados como inanimados para produzir uma mudança desejada envolve os processos de controlar a umidade, espalhamento, espumação, detergência, e similares. Quando usados em soluções aquosas para melhorar a distribuição de ingredientes ativos à superfície sendo tratada, descobriu-se que os compostos tipo trisiloxano são úteis para permitir um controle destes processos para atingir o efeito desejado. Entretanto, os compostos de trisiloxano podem apenas ser usados em um estreita faixa de pH , variando de um pH levemente ácido de 6 a um pH muito suavemente

25

básico de 7,5. Fora desta estreita faixa de pH , os compostos de trisiloxano não são estáveis à hidrólise submetendo-se a uma rápida decomposição.

Resumo da Invenção

5 A presente invenção fornece uma composição de silicone compreendendo um silicone tendo a fórmula:

MM'

onde

$$M = R^1R^2R^3SiO_{1/2};$$

10 $M' = R^4R^5R^6SiO_{1/2};$

com R¹ selecionado a partir do grupo consistindo em radical hidrocarboneto ramificado monovalente de 3 a 6 átomos de carbono e R⁷, onde R⁷ é selecionado a partir grupo consistindo em

15 $R^8R^9R^{10}SiR^{12}$ e $(R^4R^5R^6)SiR^{12}$

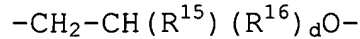
com R⁸, R⁹, e R¹⁰, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono e radicais hidrocarbonetos arila ou alcarila monovalentes tendo de 6 a 13 átomos de carbono e R¹² é um radical hidrocarboneto divalente tendo de 1 a 3 átomos de carbono,

R² e R³ são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarboneto monovalentes de 1 a 6 átomos de carbono ou R¹, com R⁴ um óxido de alquilpolialquileno carregando um substituinte selecionado a partir grupo consistindo em:

$$R^{13}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14} \text{ e}$$

$$R^{12}SiR^5R^6(R^{13}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14})$$

onde R^{13} é um radical hidrocarboneto ramificado divalente linear ou tendo a estrutura:



onde R^{15} é H ou metila; R^{16} é um radical alquila divalente de 1 a 6 carbonos onde o d subscrito pode ser 0 ou 1;

R^{14} é selecionado a partir do grupo consistindo em H, radicais hidrocarboneto monovalentes de 1 a 6 átomos de carbono e acetila onde os subscritos a, b e c são zero ou positivos e satisfazem as seguintes relações:

$$2 \leq a + b + c \leq 20 \text{ com um } \geq 2,$$

e R^5 e R^6 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono ou R^4 .

15 Descrição Detalhada da Invenção

Como usado aqui, valores de números inteiros de subscritos estequiométricos referem-se a espécies moleculares e valores de números não inteiros de subscritos estequiométricos referem-se a uma mistura de espécies moleculares em base de média de peso molecular, base de média numérica ou base de fração molar.

A presente invenção fornece um composto de disiloxano ou composições mesmo úteis como um tensoativo tendo a fórmula geral:

25 MM'

onde

$$\text{M} = \text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2};$$

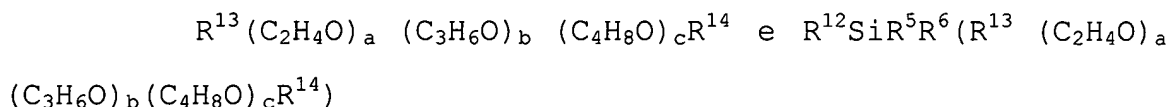
$$\text{M}' = \text{R}^4\text{R}^5\text{R}^6\text{SiO}_{1/2};$$

com R^1 um radical hidrocarboneto monovalente ramificado de 3 a 6 átomos de carbono ou R^7 , onde R^7 é selecionado a partir grupo consistindo em

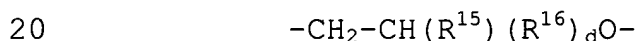


5 com R^8 , R^9 , e R^{10} , cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono e radicais hidrocarbonetos arila ou alcarila monovalentes tendo de 6 a 13 átomos de carbono e R^{12} é um radical hidrocarboneto divalente
10 tendo de 1 a 3 átomos de carbono,

R^2 e R^3 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de 1 a 6 átomos de carbono radicais hidrocarboneto monovalentes ou R^1 , com R^4 um óxido de alquilpolialquileno carregando um substituinte selecionado a partir grupo consistindo em:



onde R^{13} é um radical hidrocarboneto ramificado ou linear divalente tendo a estrutura:



onde R^{15} é H ou metila; R^{16} é um radical alquila divalente de 1 a 6 carbonos onde o d subscrito pode ser 0 ou 1;

R^{14} é selecionado a partir do grupo consistindo em
25 H, radicais hidrocarboneto monovalentes de 1 a 6 átomos de carbono e acetila sujeita à limitação que os subscritos a, b e c são zero ou positivos e satisfazem as seguintes relações:

$2 \leq a + b + c \leq 20$ com $a \geq 2$,

e R^5 e R^6 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono ou R^4 . Quando o subscrito a satisfaz a condição $2 \leq a \leq 4$ é aconselhável utilizar um co-tensoativo como determinado daqui por diante para obter o benefício das composições da presente invenção.

Um método de produção da composição da presente invenção é a reagir uma molécula da seguinte fórmula:

10 MM^H

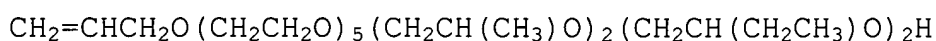
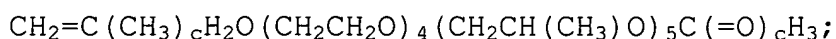
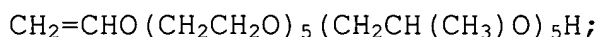
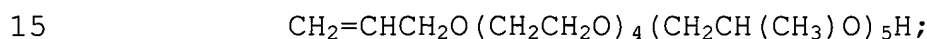
onde M^H é um precursor hidreto à Unidade estrutural M' em uma composição da presente invenção, onde as definições e relações são posteriormente definidas e consistentes com aquelas definidas acima, sob condições de hidrólise, com um óxido de polialquileno olefinicamente modificado, tais como aliloxipolietilenoglicol, ou óxido de metaliloxipolialquileno, que são incorporados aqui como exemplos, e não determinados para limitar outros possíveis componentes olefinicamente modificados de óxido de alquileno. Como usado aqui a expressão "óxido de polialquileno olefinicamente modificado" é definida como uma molécula que possui um ou mais grupos de óxido de alquileno contendo um ou mais ligações duplas carbono-carbono, terminais ou pendentas. O poliéter é um óxido de polialquileno olefinicamente modificado (daqui por diante referido como "poliéter") é descrito pela fórmula geral : $CH_2=CH(R^{15})(R^{16})(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14}$

onde

R^{15} é H ou metila; R^{16} é um radical alquila diva-

lente de 1 a 6 carbonos onde o d subscrito pode ser 0 ou 1; R¹⁴ é H, um radical hidrocarboneto monofuncional de 1 a 6 carbonos, ou acetila. Quando o poliéter é composto de grupos misturados de óxido de oxialquileno (ou seja, oxietileno, oxipropileno e oxibutileno) as unidades podem ser bloqueadas, ou distribuídas aleatoriamente. Alguém versado na técnica compreenderá as vantagens de usar uma configuração bloqueada ou aleatória. Exemplos ilustrativos de configurações bloqueadas são: - (oxietileno)_a(oxipropileno)_b-, - (oxibutileno)_c(oxietileno)_a-; e - (oxipropileno)_b(oxietileno)_a (oxibutileno)_c-

Exemplos ilustrativos da poliéter são fornecidos abaixo, mas não são limitados a:



Siloxanos de poliéter modificados são preparados de uma maneira normal através uso de uma reação de hidrolisação para enxertar o óxido de polialquileno olefinicamente modificado (ou seja, vinila, alila ou metalila) em um hidreto (SiH) intermediário de disiloxano da presente invenção.

Catalisadores de metais preciosos adequados para produzir siloxanos substituídos com poliéteres são também bem conhecidos na técnica e compreendem complexos de ródio, rutênio, paládio, ósmio, irídio, e/ou platina. Muitos tipos de catalisadores de platina para essa reação de adição de

olefina SiH são conhecidos e tais catalisadores de platina podem ser usados para gerar as composições da presente invenção. O composto de platina pode ser selecionado daquelas tendo a fórmula $(PtCl_2Olefina)$ e $H(PtCl_3Olefina)$ como descrito em Patente US nº 3.159.601, incorporados por este por referência. Um material contendo platina adicional pode ser um complexo de ácido cloroplatínico com até 2 moles por grama de platina de um membro selecionado da classe consistindo em álcoois, éteres, aldeídos e misturas dos mesmos como descrito na Patente US nº 3.220.972 incorporada por este por referência. Ainda outro grupo de materiais contendo platina úteis nessa presente invenção é descrito em Patente US nº 3.715.334; 3.775.452 e 3.814.730 (Karstedt). Um histórico adicional referente à técnica pode ser encontrado em J.L. Spier, "Homogeneous Catalysis of Hidrolisação by Transition Metals", em *Advances in Organometallic Chemistry*, volume 17, páginas 407 a 447, F.G.A. Stone and R. West editors, publicado por Academic Press (Nova York, 1979). Aqueles versados na técnica podem facilmente determinar uma quantidade eficaz de catalisador de platina. Geralmente variações de uma quantidade eficaz de aproximadamente 0,1 a 50 partes por milhão da composição de disiloxano organomodificado total.

As composições da presente invenção exibem uma melhor resistência à hidrólise fora um faixa de pH variando de 6 a 7,5. Melhor resistência à hidrólise pode ser demonstrada por diversos testes mas, como usado aqui, melhor resistência à hidrólise significa que 50 moles por cento ou mais da composição resistente à hidrólise da presente invenção permane-

ce inalterada ou não reagida após um período de uma exposição de vinte e quatro horas a condições de um ácido aquoso onde a solução tem um pH menor que 6 ou após um período de uma exposição de vinte e quatro horas a condições de uma base aquosa onde a solução tem um pH maior que 7,5. Sob condições ácidas as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento da concentração original ou maior a um pH de 5 ou menos por um período de tempo em excesso de 48 horas; especificamente as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 5 ou menos por um período de tempo em excesso de 2 semanas; mais especificamente as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 5 ou menos por um período de tempo em excesso de 1 mês; e o mais especificamente as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 5 ou menos por um período de tempo em excesso de 6 meses. Sob condições básicas as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 8 ou mais por um período de tempo em excesso de 2 semanas; especificamente as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 8 ou mais por um período de tempo em excesso de 4 semanas; mais especificamente as composições da presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 8 ou mais por um período de tempo em excesso de 6 meses; e o mais especificamente as composições da

presente invenção apresentam uma sobrevivência de 50 moles por cento ou maior a um pH de 8 ou mais por um período de tempo em excesso de 1 ano.

Usos Para as Composições da Presente Invenção:

5 A. Pesticida - Agricultura, Horticultura, Gramados, Ornamentação e Florestamento:

Muitas aplicações de pesticidas requerem a adição de um adjuvante à mistura de spray para fornecer umidade e espalhamento em superfícies foliares. Frequentemente o adjuvante é um tensoativo, que pode desempenhar diversas funções, tais como aumentar a retenção da gota de spray na dificuldade de se umedecer as superfícies foliares, melhorar o espalhamento para melhorar o espalhamento do spray, ou para proporcionar a penetração herbicida na cutícula vegetal. Esses adjuvantes são fornecidos tanto como um aditivo na proporção tanque ou usado como um componente nas formulações de pesticida.

Usos típicos para pesticidas incluem aplicações em agricultura, horticultura, gramados, ornamentação, casa e jardim, veterinária e florestamento.

A composições pesticidas da presente invenção também incluem pelo menos um pesticida, onde o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção está presente a uma quantidade suficiente para distribuir entre 0,005% e 2% à concentração final de uso, tanto como um concentrado ou diluído em um tanque mistura. Opcionalmente a composição pesticida podem incluir veículos, co-tensoativos, solventes, agentes de controle de espumação, adjuvantes de

deposição, retardantes de flutuação, substâncias biológicas, micronutrientes, fertilizantes e similares. O termo pesticida significa qualquer composto usado para destruir pestes, por exemplo, rodenticidas, insecticidas, miticidas, fungicidas, e herbicidas. Exemplos ilustrativos de pesticidas que pode ser empregados incluem, mas não são limitados a, reguladores de crescimento, inibidores de fotossíntese, inibidores de pigmento, rompedores mitóticos, inibidores da biossíntese de lipídeos, inibidores de parede celular, e rompedores de membrana celular. A quantidade de pesticida empregada em composições da invenção varia com o tipo de pesticida empregado. Exemplos mais específicos de compostos pesticidas que podem ser usados com as composições da invenção são, mas não são limitados a, herbicidas e reguladores de crescimento, tais como: compostos de ácidos fenóxi acéticos, ácidos fenóxi propiônicos, ácidos fenóxi butíricos, ácidos benzóicos, triazinas e s-triazinas, uréias substituídas, uracilas, bentazona, desmedifam, metazol, fenmedifam, piridato, amitrol, clomazona, fluridona, norflurazona, dinitroanilinas, isopropalina, orizalina, pendimetalina, prodiamina, trifluralina, glifosato, sulfoniluréias, imidazolinonas, cletodim, diclofop-metila, fenoxaprop-etila, fluazifop-p-butila, haloxifop-metila, quizalofop, setoxidim, diclobenila, isoxabeno, e bipiridílio.

25 Composições fungicidas que podem ser usadas com a presente invenção incluem, mas não são limitadas a, aldimorf, tridemorf, dodemorf, dimetomorf; flusilazol, azaconazol, ciproconazol, epoxiconazol, furconazol, propiconazol,

tebuconazol e similares; imazalil, tiofanato, benomil carbendazim, clorotialonil, diclorano, trifloxistrobina, flouxistrobina, dimoxistrobina, azoxistrobina, furcaranila, prochloraz, flusulfamida, famoxadona, captan, maneb, mancozeb,
5 dodicina, dodina, e metalaxila.

Compostos insecticidas, larvacidas, miticidas e ovacidas que pode ser usado com a composição da presente invenção, mas não são limitados a, *Bacillus thuringiensis*, spinosad, abamectina, doramectina, lepimectina, piretrinas,
10 carbarila, primicarb, aldicarb, metomila, amitraz, ácido bórico, clordimeforme, novaluron, bistriflurona, triflumurona, diflubenzurona, imidacloprida, diazinona, acefato, endosulfano, kelevan, dimetoato, azinfos-etila, azinfos-metila, izoxationa, clorpirifos, clofentezina, lambda-cialotrina,
15 permetrina, bifentrina, cipermetrina e similares.

Fertilizantes e Micronutrientes:

Fertilizantes e micronutrientes incluem, mas não são limitados a, sulfato de zinco, sulfato ferroso, sulfato de amônio, uréia, nitrogênio de uréia e amônio, tiosulfato
20 de amônio, sulfato de potássio, fosfato de monoamônio, fosfato de uréia, nitrato de cálcio, ácido bórico, sais de potássio e sódio de ácido bórico, ácido fosfórico, hidróxido de magnésio, carbonato de manganês, polisulfeto de cálcio, sulfato de cobre, sulfato de manganês, sulfato de ferro,
25 sulfato de cálcio, molibdato de sódio, cloreto de cálcio. O pesticida ou fertilizante pode ser um líquido ou um sólido. Se for um sólido, é preferível que seja solúvel em um solvente, ou os disiloxanos organomodificados da presente in-

venção, antes da aplicação, e o silicone pode atuar como um solvente, ou tensoativo para tal solubilidade ou tensoativos adicionais podem desempenhar essa função.

Veículos para a Agricultura:

5 Tampões, conservantes e outros veículos padrão conhecidos na técnica também podem ser incluídos na composição.

Os solventes podem também ser incluídos em composições da presente invenção. Esses solventes são em um estado líquido à temperatura ambiente. Exemplos incluem água, 10 álcoois, solventes aromáticos, óleos (ou seja, óleo mineral, óleo vegetal, óleo silicone, e assim por diante), ésteres de alquila menor de óleos vegetais, ácidos graxos, cetonas, glicóis, polietileno glicóis, dióis, parafínicos, e assim 15 por diante. Solventes particulares seriam 2,2,4-trimetila, 1-3-pentano diol e versões alcoxiladas (especialmente etoxiladas) mesmo como ilustrado em Patente US nº 5.674.832, aqui incorporada por referência, ou n-metil-pirrilidona.

Co-tensoativos:

20 Co-tensoativos úteis aqui incluem tensoativos não-iônicos, catiônicos, aniônicos, anfotéricos, zwitteriônicos, poliméricos, ou qualquer mistura dos mesmos. Tensoativos são tipicamente baseados em hidrocarboneto, baseados em silicone ou baseados em fluorcarboneto.

25 Além disso, outros co-tensoativos, que têm hidrófobos de cadeia curta que não interferem com este tipo de tensoativo capaz de formar uma película muito fina (em inglês, "suprespreading" ou "superspreader") como descrito na

Patente US nº 5.558.806, aqui incorporada por referência, são também úteis.

Tensoativos úteis incluem alcoxilados, especialmente etoxilados, contendo copolímeros de bloco incluindo
5 copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, e misturas dos mesmos; alquilarilalcoxilados, especialmente etoxilados ou propoxilados e seus derivados incluindo etoxilado de alquil fenol; arilarilalcoxilados, especialmente etoxilados ou propoxilados, e seus derivados;
10 alcoxilados de amina, especialmente etoxilados de amina; alcoxilados de ácido graxo; alcoxilados de álcool graxo; sulfonatos de alquila; sulfonatos de alquil benzeno e alquil naftaleno; álcoois graxos sulfatados, aminas ou amidas ácidas; ésteres de ácidos de isotionato de sódio; ésteres de
15 sulfosuccinato de sódio; ésteres de ácido graxo sulfatados ou sulfonados; sulfonatos de petróleo; sarcosinatos de N-acila; poliglicosídeos de alquila; aminas etoxilatadas de alquila; e assim por diante.

Exemplos específicos incluem dióis acetilênicos de
20 alquila (SURFONYL - Air Products), tensoativos baseados em pirrilodona (por exemplo, SURFADONE - LP 100 - ISP), sulfato de 2-etil hexila, etoxilados de álcool isodecílico (por exemplo, RHODASURF DA 530 - Rhodia), alcoxilados de etileno diamina (TETRONICS - BASF), copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno (PLURONICS - BASF), tensoativos do tipo Gemini (Rhodia) e tensoativos do tipo Gemini de difenil éter (por exemplo, DOWFAX - Dow Chemical).

Tensoativos preferidos incluem copolímeros de óxi-

do de etileno/óxido de propileno (EO/PO); etoxilados de amina; poliglicosídeos de alquila; etoxilados de álcool oxotridecílico, e assim por diante.

Em uma modalidade preferida, a composição agroquímica da presente invenção ainda compreende um ou mais ingredientes agroquímicos. Adequados ingredientes agroquímicos incluem, mas não são limitados a, herbicidas, inseticidas, reguladores de crescimento, fungicidas, miticidas, acaricidas, fertilizantes, substâncias biológicas, nutrientes vegetais, micronutrientes, biocidas, óleo mineral parafínico, óleos de semente metilados (ou seja, óleo metilado de soja ou óleo metilado de canola), óleos vegetais (tais como óleo de soja e óleo de canola), agentes condicionantes de água tais como Choice® (Loveland Industries, Greeley, CO) e Quest (Helena Chemical, Collierville, TN), argilas modificadas tais como Surround® (Englehard Corp.), agentes de controle de espumação, tensoativos, agentes umectantes, dispersantes, emulsificantes, adjuvantes de deposição, componentes anti-flutuação, e água.

Composições agroquímicas adequadas são produzidas por combinação, em uma maneira conhecida na técnica, tais como, por mistura de um ou mais dos componentes acima com o disiloxano organomodificado da presente invenção, tanto como uma mistura no tanque, ou como uma formulação "no frasco". O termo "mistura no tanque" significa a adição de pelo menos um agroquímico a um meio spray, tal como água ou óleo, ao ponto de uso. O termo "no frasco" refere-se a uma formulação ou concentrado contendo pelo menos um componente agroquímico.

co. A formulação "no frasco" pode então ser diluída a concentração de uso ao ponto de uso, tipicamente em um mistura no tanque, ou pode ser usada sem diluição.

B. Revestimentos:

5 As formulações de revestimentos tipicamente necessitarão de um agente umectante ou tensoativo para fins de emulsificação, compatibilização de componentes, nivelamento, fluxo e redução de defeitos de superfície. Adicionalmente, esses aditivos podem fornecer melhoras na película curada ou
10 seca, tais como maior resistência a abrasão, antibloqueadora, propriedades hidrofílicas, e hidrofóbicas. As formulações de revestimentos podem existir como revestimentos carregados em solvente, revestimentos carregados em água e revestimentos em pó.

15 Os componentes de revestimentos podem ser empregados como: revestimentos de arquitetura; revestimentos de produtos OEM tais como revestimentos automotivos e revestimentos de bobina; revestimentos para fins especiais tais como revestimentos de manutenção industrial e revestimentos
20 marinhos;

Tipos de resina típica incluem: Poliésteres, alquidas, acrílicos, epóxis.

C. Cuidado Pessoal

25 Em uma modalidade preferida, o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção compreende, por 100 partes por peso ("ppp") da composição de cuidado pessoal, de 0,1 a 99 ppp, mais preferivelmente de 0,5 ppp a 30 ppp e ainda mais preferivelmente de 1 a 15 ppp de tensoativo

de disiloxano organomodificado e de 1 ppp a 99,9 ppp, mais preferivelmente de 70 ppp a 99,5 ppp, e ainda mais preferivelmente de 85 ppp a 99 ppp da composição de cuidado pessoal.

5 As composições organomodificadas tensoativas de disiloxano da presente invenção podem ser utilizadas em emulsões para o cuidado pessoal, tais como loções, e cremes. Como é geralmente sabido, as emulsões compreendem pelo menos duas fases imiscíveis uma das quais é contínua e a outra das
10 quais é descontínua. Ainda, as emulsões podem ser líquidas com viscosidades variáveis ou sólidas. Adicionalmente, um tamanho de partícula das emulsões pode fazer delas microemulsões e, quando suficientemente pequenas, as microemulsões podem ser transparentes. Ainda é também possível preparar
15 emulsões de emulsões e essas são geralmente conhecidas como emulsões múltiplas. Essas emulsões podem ser: emulsões aquosas onde a fase descontínua compreende água e a fase contínua compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção;

20 emulsões aquosas onde a fase descontínua compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção e a fase contínua compreende água;

 emulsões não-aquosas onde a fase descontínua compreende um solvente hidroxílico não-aquosa e a fase contínua
25 compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção; e

 emulsões não-aquosas onde a fase contínua compreende um solvente orgânico hidroxílico não-aquoso e a fase

descontínua compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção.

Emulsões não-aquosas compreendendo uma fase de silicone são descritas em Patente US 6.060.546 e Patente US 5 6.271.295 cujas divulgações são especificamente incorporadas por referência por este meio.

Como usado aqui, o termo "composto orgânico hidroxílico não-aquoso" significa hidroxila contendo compostos orgânicos exemplificados por álcoois, glicóis, álcoois poli-
10 ídricos e glicóis poliméricos e misturas dos mesmos que são líquidas à temperatura ambiente, por exemplo, aproximadamente 25°C, e aproximadamente uma pressão atmosférica. Os solventes orgânicos hidroxílicos não-aquosos são selecionado a partir do grupo consistindo em hidroxila contendo composto
15 orgânicos compreendendo álcoois, glicóis, álcoois poliídricos e glicóis poliméricos e misturas dos mesmos que são líquidas à temperatura ambiente, por exemplo, aproximadamente 25°C, e aproximadamente uma pressão atmosférica. Preferivelmente o solvente orgânico hidroxílico não-aquoso é selecionado a partir do grupo consistindo em etileno glicol, etanol, álcool propílico, álcool iso-propílico, propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, butileno glicol, iso-butileno glicol, metila propano diol, glicerina, sorbitol, polietileno glicol, polipropileno glicol mono al-
20 quil éteres, polioxialquileno copolímeros e misturas dos mesmos. Uma vez que a forma desejada é obtida tanto como uma fase de silicone apenas, uma mistura anidra compreendendo a fase de silicone, uma mistura hidratada compreendendo a fase

de silicone, uma emulsão água-em-óleo, uma emulsão óleo-em-
água, ou tanto das duas emulsões não-aquosas ou variações
nas mesmas, o material resultante é geralmente um creme ou
loção com melhores propriedades de deposição e boas caracte-
rísticas de tato. É capaz de ser misturada em formulações
5 para cuidado com o cabelo, cuidado com a pele, antiperspi-
rantes, protetores solares, cosméticos, cosméticos de cor,
repelentes de insetos, veículos de vitamina e hormônios, ve-
ículos de fragrância e similares.

10 As aplicações de cuidado pessoal onde o tensoativo
de disiloxano organomodificado da presente invenção e as
composições de silicone derivadas dos mesmos da presente in-
venção podem ser empregadas incluem, mas são não limitadas
a, desodorantes, antiperspirantes, antiperspirante/ desodo-
15 rantes, produtos de barbear, loções para a pele, hidratantes,
tonalizantes, produtos de banho, produtos de limpeza,
produtos de cuidado com o cabelo tais como xampus, condicio-
nadores, musses, géis modeladores, sprays de cabelo, tintu-
ras de cabelo, produtos de coloração de cabelo, descoloran-
20 tes de cabelo, produtos cacheadores, alisantes de cabelo,
produtos de manicure tais como esmaltes, removedores de es-
malte, cremes para e loções as unhas, removedor de cutícula,
cremes protetores tais como protetores solares, repelentes
de insetos e produtos anti-idade, cosméticos de cor tais co-
25 mo batons, bases, pós faciais, delineadores para os óleos,
sombras, blushes, maquiagem, máscaras e outras formulações
de cuidado pessoal onde componentes de silicone têm sido
conventionalmente adicionados, assim como sistemas de dis-

tribuição de fármacos para aplicação tópica de composições medicinais que devem ser aplicadas à pele.

Em uma modalidade preferida, a composição de cuidado pessoal da presente invenção ainda compreendem um ou mais ingredientes de cuidado pessoal. Adequados ingredientes de cuidado pessoal incluem, por exemplo, emolientes, hidratantes, umectantes, pigmentos, incluindo pigmentos perolados tais como, por exemplo, mica revestida com dióxido de titânio e oxiclreto de bismuto, corantes, fragrâncias, biocidas, conservantes, antioxidantes, agentes anti-microbianos, agentes anti-fúngicos, agentes antiperspirantes, esfoliantes, hormônios, enzimas, compostos medicinais, vitaminas, sais, eletrólitos, álcoois, polióis, agentes de absorção para radiação ultravioleta, extratos botânicos, tensoativos, óleos de silicone, óleos orgânicos, ceras, formadores de filme, agentes espessantes tais como, por exemplo, sílica defumada ou sílica hidratada, preenchedores particulados, tais como por exemplo, talco, caolim, amido, amido modificado, mica, nylon, argilas, tais como, por exemplo, bentonita e argilas organo-modificadas.

Composições de cuidado pessoal adequadas são produzidas por combinação, de uma maneira conhecida na técnica, tais como, por exemplo, por mistura de um ou mais dos componentes acima com o tensoativo de disiloxano organomodificado. Composições de cuidado pessoal adequadas podem ser na forma de um fase única ou na forma de uma emulsão, incluindo emulsões anidras óleo-em-água, água-em-óleo e onde a fase de silicone podem ser tanto a fase descontínua ou a fase contí-

nua, assim como emulsões múltiplas, tais como, por exemplo, emulsões óleo-em-água-em-óleo e emulsões água-em-óleo-em-água-.

Em uma modalidade útil, uma composição antiperspirante compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção e um ou mais agentes ativos antiperspirantes. Agentes antiperspirantes adequados incluem, por exemplo, os ingredientes de antiperspirantes ativos de categoria I listados em Monografia em produtos de fármacos antiperspirantes para uso humano que não necessitam de prescrição médica, U.S. Food e Drug Administration's de 10 de outubro de 1993 tais como, por exemplo, haletos de alumínio, hidroxialetos de alumínio, por exemplo, cloridrato de alumínio, e complexos ou misturas dos mesmos com oxialetos de zirconila e hidroxialetos de zirconila, tais como por exemplo, cloridrato de alumínio-zircônio, complexos de alumínio zircônio glicina, tais como, por exemplo, tetracloridrex gli alumínio zircônio.

Em outra modalidade útil, uma composição de cuidado com a pele compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado, e um veículo, tais como, por exemplo, um óleo de silicone ou um óleo orgânico. A composição para o cuidado com a pele pode, opcionalmente, ainda incluir emolientes, tais como, por exemplo, ésteres de triglicerídeo, ésteres de ceras, ésteres de alquila ou alquenila de ácido graxos ou ésteres de álcool poliídrico e um ou mais dos componentes conhecidos convencionalmente usados em composições para o cuidado com a pele, tais como, por exemplo, pigmentos, vita-

minas, tais como, por exemplo, Vitamina A, Vitamina C e Vitamina E, compostos de protetores solares ou bloqueadores solares, tais como, por exemplo, dióxido de titânio, óxido de zinco, oxibenzona, octilmetóxi cinamato, butilmetóxi dibenzoilmetano, ácido p-aminobenzóico e ácido octil dimetil-p-aminobenzóico. Em outra modalidade útil, uma composição cosmética de cor, tal como, por exemplo, uma composição de batom, maquiagem ou máscara compreende o tensoativo de disiloxano organomodificado, e um agente corante, tal como um pigmento, uma tintura solúvel em água ou uma tintura lipossolúvel.

Em outra modalidade útil, as composições da presente invenção são utilizadas em conjunção com materiais fragrantes. Esses materiais fragrantes podem ser compostos fragrantes, compostos fragrantes encapsulados, ou compostos liberadores de fragrância que tanto são os compostos puros ou são encapsulados. Particularmente compatíveis com as composições da presente invenção são o silicone liberador de fragrância contendo os compostos como divulgados nas Patentes US nº 6.046.156; 6.054.547; 6.075.111; 6.077.923; 6.083.901; e 6.153.578; todas as quais são aqui e por este meio especificamente incorporadas por referência.

Os usos das composições da presente invenção não são restritos às composições de cuidado pessoal, outros produtos tais como ceras, lustradores e tecidos tratados com as composições da presente invenção são também contemplados.

D. Cuidado Doméstico

Aplicações no cuidado doméstico incluem detergente

de lavanderia e amaciante de roupas, detergentes líquidos para louças, lustrador de madeira e móveis, lustrador de piso, limpadores de louças e azulejos, limpadores para vaso sanitário, limpadores de superfícies rígidas, limpadores de vidros, agentes antiembaçantes, limpadores de ralo, detergentes para máquina lava-louças e agentes de película, limpadores de carpete, removedores de manchas pré-lavagem, limpadores de ferrugem e removedores de escamas.

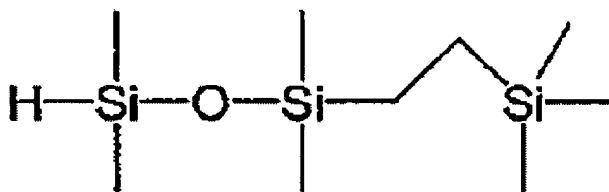
Experimentos

Os intermediários hidreto para as composições tensoativas de disiloxano organomodificado da presente invenção, assim como composições comparativas foram preparados como descrito nos seguintes exemplos.

Exemplo de Preparação 1

1-(2-trimetilsililetil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (Estrutura 1). Um balão de fundo redondo de 250 mL foi carregado com tetrametildisiloxano (51,6 g) e catalisador de Wilkinson ((PPh₃)₃RhCl, 100 ppm), agitado sob N₂, e trazido a 60°C. Trimetilvinilsilano (25,6 g) foi carregado em um funil de adição, adicionado por gotejamento a uma taxa para manter a temperatura reacional ≤ 70°C com resfriamento (~ 1 g/min). A reação foi mantida por 1 h @ 65°C, então amostrada para GC; encontrado tetrametildisiloxano residual e 94:6 M'M^R : M^{RM}). Material resultante destilado fracionalmente sob vácuo (aprox. 30 mm Hg) para render 51,6 g do produto M'M^R, pureza GC de 99,1 %. Encontrou-se que esse produto tem um conteúdo de Si-H de 96 cc H₂/g por titulação gasiométrica.

Estrutura 1



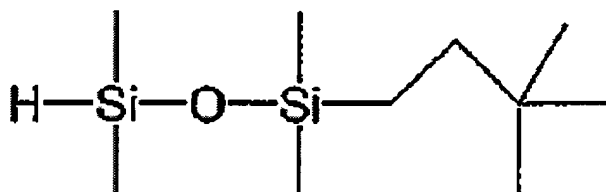
Exemplo de Preparação 2

1-(3,3-dimetilbutil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano

(estrutura 2). Um balão de fundo redondo de 250 mL foi carregado com tetrametildisiloxano (46,1 g), e agitado sob N₂.

- 5 Uma solução de catalisador de Karstedt (Pt(O) em diviniltetrametildisiloxano, 10 ppm) em 3,3-dimetil-1-buteno (19,3 g) foi carregado em um funil de adição, e adicionado por gotejamento a uma taxa para manter a temperatura reacional ≤ 40°C com resfriamento (~ 0,5 g/min). A reação foi mantida
- 10 por 1 h @ 50°C, então amostrada para GC; encontrado tetrametildisiloxano residual, produto M'M^R, e sub-produto M^RM^R (32:53:9). Material resultante destilado fracionalmente sob vácuo (aprox. 30 mm Hg) usando uma coluna Vigreux de 25 cm para render 25,0 g de produto M'M^R, pureza GC de > 98,1 %.
- 15 Encontrou-se que esse produto tem um conteúdo de Si-H de 100 cc H₂/g por titulação gasiométrica.

Estrutura 2

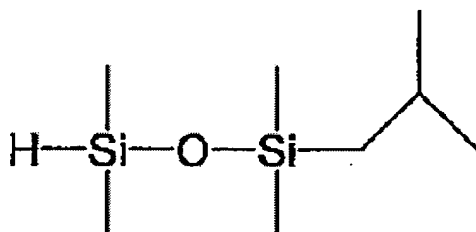


Exemplo de Preparação 3

1-(2-metilpropil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano

(Estrutura 3). Um frasco de Fischer-Porter de alta-pressão de 80 mL foi carregado com tetrametildisiloxano (10,0 g),
 5 tolueno (10,0 g) e Catalisador de Wilkinson ((PPh₃)₃RhCl, 40 ppm), agitado e trazido a 60°C. O frasco foi conectado a um tubo e pressurizado com isobutileno (25 psig) e mantido a 60-70°C por 8h. A pressão foi ventilada, e a reação foi amostrada para análise GC; encontrado tetrametildisiloxano
 10 residual, produto M'M^R e sub-produto M^RM^R (2:95:3). O material resultante foi descascado sob vácuo (aprox. 150 mm Hg) a 40°C para remover olefina e M'M', então filtrado com Celite para render 21,3 g produto M'M^R /solução de tolueno, pureza GC de 94 %. Encontrou-se que esse produto tem um conteúdo de
 15 Si-H de 11 cc H₂/g por titulação gasiométrica.

Estrutura 3



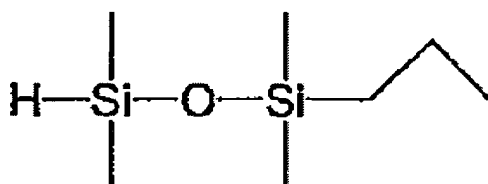
Exemplo de Preparação 4

1-propil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (Estrutura 4).

Um frasco de Fischer-Porter de alta-pressão de 80 mL foi
 20 carregado com tetrametildisiloxano (10,0 g), tolueno (10,0 g) e Catalisador de Wilkinson ((PPh₃)₃RhCl, 40 ppm), agitado e trazido a 50°C. O frasco foi conectado a um tubo e pressu-

rizado com propileno (40 psig) e mantida a 50°C para h. A pressão foi ventilada, e a reação foi amostrada para análise GC; encontrado produto M'M^R e sub-produto M^RM^R (40:60). A mistura resultante de materiais foi usada sem purificação
5 adicional, rendimento 14,1 g.

Estrutura 4

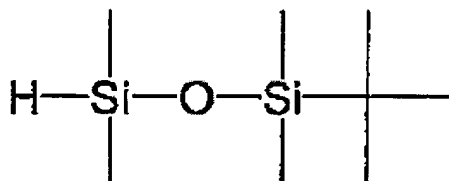


Exemplo de Preparação 5

1-terc-butila-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (Estrutura 5). Um balão de fundo redondo de 1L foi carregado com
10 água (95 g) e diisopropil éter (50 g) e agitado. Uma solução de cloreto de terc-butildimetilsilil (39,5 g) em isopropil éter (50 g) foi carregada em um funil de adição, e adicionado por gotejamento à mistura água/IPE a uma taxa para manter a temperatura reacional entre 30-35°C. Após adição completa,
15 a temperatura reacional foi trazida a 40°C e mantida por 1h. Uma solução de dimetilclorosilano (24,8 g) em isopropil éter (50 g) foi então carregada ao funil de adição, e essa solução foi adicionada por gotejamento a 40-45°C. Após adição completa, a mistura reacional foi aquecida a refluxo por 1h
20 e deixada esfriar. Após execução aquosa (lavagem com água e NaHCO₃ aquoso, e secagem das frações orgânicas sobre MgSO₄), a produto foi isolado por destilação fracionada sob vácuo para render 39,2 g M(R)M' produto/ solução de isopropil éter

(70%/20% por análise GC). Encontrou-se que esse produto tem um conteúdo de Si-H de 79 cc H₂/g por titulação gasiométrica.

Estrutura 5

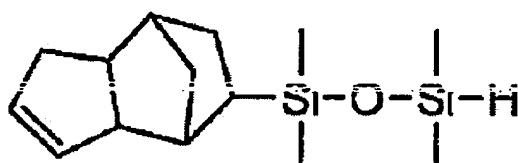


5 Exemplo de Preparação 6

1-(diciclopentadienil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxano

(Estrutura 6). Um balão de fundo redondo de 250 mL foi carregado com tetrametildisiloxano (45,3 g), agitado sob N₂, e trazido a 40°C. Uma solução de catalisador de Karstedt
 10 (Pt(O) em diviniltetrametildisiloxano, 40 ppm) em diciclopentadieno (29,8 g) foi carregado em um funil de adição, e adicionado por gotejamento a uma taxa para manter a temperatura reacional ≤ 60°C com resfriamento (~ 0,5 g/min). Após
 15 adição completa, a reação foi mantida por 1 h @ 60°C. A mistura reacional foi descascado em vácuo (~30 mm Hg) a 100°C para render 41,1 g de produto M'M^R, pureza GC de > 96 %. Encontrou-se que esse produto tem um conteúdo de Si-H de 81 cc H₂/g por titulação gasiométrica.

Estrutura 6



Exemplo de Preparação 7

Os intermediários hidreto dos Exemplos 1-6 foram ainda modificado com diversos óxidos de alilpolialquileno para render as composições de disiloxano modificado dessa presente invenção (dos Exemplos 1, 2, 3 e 5), assim como a tensoativos de disiloxano comparativos (dos Exemplos 4 e 6).

Adicionalmente trisiloxanos alcoxilados comparativos foram preparados por métodos convencionais de hidrólise mediada por platina, como descrito em Bailey, Patente US 3.299.112, aqui incorporada por referência.

A tabela 1 fornece uma descrição das composições da presente invenção. Essas composições são descritas pela estrutura geral:



onde $M^* = R^1Si(CH_3)_2O_{0,5}$; $M'' = O_{0,5}Si(CH_3)_2Q$

onde R^1 é descrito na Tabela 2;

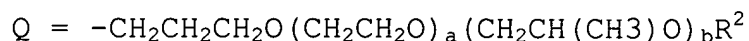



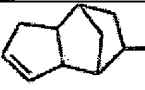
Tabela 1 -Descrição de Composições Tensoativas de Disiloxano Organomodificadas

ID	R^1	a	b	R^2
1	$(CH_3)_2CHCH_2-$	7,5	0	CH_3
2	$CH_3CH_2CH_2-$	7,5	0	CH_3
3	$(CH_3)_2CHCH_2-$	7,5	0	H
4	$(CH_3)_2CHCH_2-$	11	0	H
5	$(CH_3)_3C-$	7,5	0	CH_3
6	$(CH_3)CHCH_2-$	7,5	0	H
7	$(CH_3)_2CHCH_2-$	11	0	H

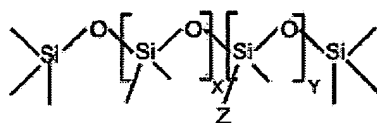
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	7,5	0	CH_3
9	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$	7,5	0	H
10	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$	7,5	0	CH_3
11	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$	11	0	H
12	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$	5	2,5	H
13	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2-$	6,3	0	H

A Tabela 2 fornece uma descrição da disiloxanos comparativos baseados em tensoativos.

Tabela 2 - Tensoativos Comparativos Baseados em Siloxano

ID	R^1	a	b	R^2
A	CH_3-	7,5	0	H
B	CH_3-	7,5	0	CH_3
C	CH_3-	11	0	H
D		11	0	H
E		7,5	0	H

5 A Tabela 3 fornece uma descrição de tensoativos baseados em poliéter de organosilicone comparativos de estrutura geral:



onde $Z = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}^2$

Tabela 3 - Composição de Tensoativos de Poliéter de Organosilicone Comparativos

Z Grupo					
ID	X	y	a	b	R ²
E	0	1	7,5	0	CH ₃
F	0	1	7,5	0	H
G	20	3	7,5	0	CH ₃

Adicionalmente, amostras de OPE comparativas (Oc-
 5 tilfenoletoxilato, contendo 10 unidades de polioxietileno) é um tensoativo orgânico não-silicone. Esse produto está disponível como Triton® X-100 de Dow Chemical Company, Midland, MI.

Exemplo 8

10 Esse exemplo demonstra a capacidade da composição de disiloxano organomodificado da presente invenção de reduzir a tensão superficial aquosa assim apresentando utilidade como tensoativos. A tensão superficial foi medida usando um tensiômetro de superfície de Kruss, com uma lâmina de plati-
 15 na tratada com jato de areia como o sensor. Soluções de diversos componentes foram preparadas a 0,1 em peso % em NaCl 0,005M em água (Deionizada), como um adjuvante de equilíbrio.

20 A Tabela 4 mostra que soluções dessas composições únicas fornecem uma redução significativa em tensão superficial relativa ao tensoativo convencional.

As composições da presente invenção também fornecem propriedades de espalhamento similares às TSAs (E e F), e tensoativos de disiloxano comparativos (A, B, C, D e H). Adicionalmente, os tensoativos de disiloxano organomodificados da presente invenção fornecem melhor espalhamento relativo ao poliéter de silicone convencional (G) e produto tensoativo orgânico convencional OPE (Tabela 4).

O espalhamento foi determinada pela aplicação de uma gota de 10 μ L, de solução tensoativa para filme de poli-acetato (USI, "Crystal Clear Write on Film") e medição do diâmetro de espalhamento (mm) após 30 segundos, a uma umidade relativa entre 50 e 70% (a 22 a 25°C). A solução foi aplicada com uma pipeta automática para fornecer gotas de volume reprodutível. Água deionizada que foi ainda purificada com um sistema de filtragem Millipore foi usada para preparar as soluções de tensoativo.

Tabela 4 - Tensão superficial e Propriedades do espalhamento

L.D.	Tensão superficial mM/m	Diâmetro de espalhamento		
		0,1%	0,2%	0,4%
1	23,3	40	42	50
2	23,6	34	36	33
3	24,0	12	14	24
4	24,1	8	9	10
5	23,5	32	48	45
6	23,2	41	33	23

7	23,9	14	15	25
8	24,0	23	33	41
9	22,8	14	25	49
10	23,0	15	27	34
11	24,5	20	21	32
12	24,3	7	8	10
13	22,2	14	32	27
A	23,4	8	36	58
B	24,3	8	12	44
C	24,1	6	8	9
D	32,7	7	nd	nd
E	20,9	53	51	25
F	20,6	53	50	35
G	23,6	nd	nd	6
H	nd	nd	nd	7
OPE	31,8	nd	nd	10

Exemplo 9

A estabilidade hidrolítica foi determinada para as composições representativas da presente invenção usando H-PLC. Soluções das diversas composições foram preparados a 0,5 em peso % ao longo de um faixa de pH de pH 4 a pH 12, e monitoradas por HPLC para decomposição como uma função de tempo.

Método Analítico:

As amostras foram analisadas por uma técnica de cromatografia de fase reversa usando as condições experimentais listadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Gradiente de Solvente para Método HPLC

Tempo (min.)	% de Metanol	% de Água	% de Iso- propanol
0,0	70	30	0
15,0	100	0	0
20,0	50	0	50
20,1	70	30	0
25,0	70	30	0

Detector: ELSD/LTA (Espalhamento de Luz por Evaporação com Adaptador de Baixa Temperatura)

Condições: 30°C, 1,95 SLPM N₂

5 Coluna: Phenomenex LUNA C1 8 end cap, 5 micron,
75x4,6 mm

Taxa de Fluxo: 1,0 mL/min.

Volume Inj.: 10 microlitros

Amostra: 0,050 g/mL em metanol

10 As Tabelas 6-16 demonstram que as composições da presente invenção fornecem melhor resistência a decomposição hidrolítica relativa aos tensoativos baseados em siloxano comparativos padrão siloxanos B e E sob condições de pH similares.

15 Os siloxanos B e E comparativos apresentam rápida hidrólise a \leq pH 5 e $>$ pH 7, enquanto o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção demonstra uma maior resistência à hidrólise sob as mesmas condições.

Apesar de comparativo D mostrar resistência simi-

lar à hidrólise, não fornece as melhores propriedades de espalhamento associadas com o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção. Por exemplo comparativos D deu um diâmetro de espalhamento de apenas 6 mm (0,4%) e teve 82 % de produto remanescente por HPLC, após 48h a pH 4, enquanto o produto 10 de tensoativo de disiloxano organomodificado deu um diâmetro de espalhamento de 34 mm e manteve 75% de produto após 1 semana, sob as mesmas condições (Tabelas 4, 11 e 16).

10 Tabela 6 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
1	24h	83	100	100	100	100	100	nd
	1 sem	8	71	100	100	100	68	nd
	2,5 sem	1	38	100	100	83	35	nd
	15 Sem.	0,5	4	100	100	42	28	nd

Tabela 7 - Estabilidade hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
2	24h	23	88	100	100	100	79	nd

	1 sem	1	26	100	95	69	17	nd
	2,5 sem	0	7	100	89	44	7	Nd

Tabela 8 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
5	1 sem	65	100	100	100	100	100	nd
	4 sem	32	76	100	100	100	100	nd
	6 sem	21	64	100	100	100	100	nd

Tabela 9 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
8	24h	84	100	100	100	100	nd	nd
	1 sem	50	100	100	100	100	nd	nd
	2 sem	31	79	100	100	100	nd	nd
	4 sem	21	65	100	97	88	nd	nd
	10 sem	7	45	100	93	83	nd	nd

5 Tabela 10 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
9	24h	92	100	100	100	100	nd	nd
	1 sem	67	100	100	100	100	nd	nd

Tabela 11 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
10	24h	100	100	100	100	100	100	79
	1 sem	75	100	100	100	100	93	42
	2 sem	50	88	100	100	100	nd	nd
	3 sem	32	80	100	100	100	93	34
	7 sem	nd	nd	nd	nd	nd	93	11
	7,5 sem	12	56	100	100	100	nd	nd
	11 sem	nd	48	100	100	100	nd	nd
	13 sem	nd	nd	nd	nd	nd	95	nd
	17 sem	nd	nd	100	100	84	nd	nd
	27 sem	nd	nd	100	100	86	100	nd

Tabela 12 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoati-

vos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
11	96h	100	100	100	100	100	nd	nd
	3 sem	79	100	100	100	100	nd	nd
	6 sem	56	100	100	100	100	nd	nd
	11 sem	10	100	100	100	100	nd	nd

OBS: Solução de Estoque 2,5 em peso %

Tabela 13 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente r								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
13	24h	100	100	100	100	100	nd	nd
	1 sem	56	100	100	100	100	nd	nd

5 Tabela 14 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
E	48h	25	100	100	100	46	nd	nd
	1 sem	0	38	100	53	0	nd	nd

Tabela 15 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
B	24h	0	0	100	38	0	nd	nd

Tabela 16 - Estabilidade Hidrolítica de Tensoativos Baseados em Siloxano por HPLC

Estabilidade: % de tensoativo de siloxano remanescente								
ID	Tempo	pH 4	pH 5	pH 7	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
D	48h	82	>95	>95	>95	>95	nd	nd
	9 dias	44	99	99	99	99	nd	nd

Exemplos 10-12

Diferente de tensoativos tradicionais baseados em siloxano, que são sujeitos à rápida hidrólise sob condições ácidas e básicas (\leq pH 5 e \geq pH 9) o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção fornece maior resistência à hidrólise relativa a alcoxilados de trisiloxano tradicionais (Comparativos E e F), assim como os tensoativos de disiloxano terminados em trimetilsilila comparativos, representados por Comparativo B. Um artefato de hidrólise é observado como uma redução em propriedades do superspreading ao longo do tempo. Portanto, soluções de tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção, assim como tensoativos comparativos foram preparadas a níveis desejados de uso e pH. Espalhamento foi determinada como uma função de tempo para ilustrar a resistência à hidrólise.

Exemplo 10

A Tabela 17 é um exemplo ilustrativo da tensoativo de disiloxano organomodificado, onde o produto n° 10, tem maior resistência à hidrólise, a pH 3, relativa a um tensoativo superspreading tradicional de etoxilato de trisiloxano (Produto E). Como mencionado acima, a resistência à hidrólise foi observada pela monitoração das propriedades de espalhamento ao longo do tempo. Aqui um 0,4 em peso % solução foi preparados a pH 3, e espalhamento determinado de acordo com o procedimento no Exemplo 8,

Tabela 17 - Propriedades de Espalhamento a pH 3 vs Tempo (h)

Tempo /Diâmetro de espalhamento (mm)										
ID	0h	0,25h	0,5h	1h	2h	4h	8h	24h	32h	96h
10	32	39	41	49	48	39	39	36	16	19
E	48	48	43	42	44	12	12	9	-	-

Exemplo 11

Em outro exemplo o tensoativo de disiloxano organomodificado da presente invenção representado por produtos Nos. 6 e 11, demonstra maior resistência à hidrólise relativa ao produto F, um superspreader de etoxilato de trisiloxano (Tabela 18). Soluções (0,4 em peso %) de tensoativos foram preparadas a pH 4 e pH 5 e as propriedades de espalhamento foram observadas ao longo do tempo. As condições teste são definidas no Exemplo 8.

Tabela 18- Propriedades de espalhamento a pH 4 e

pH 5 Vs Tempo

Diâmetro de Espalhamento (mm)						
ID:	6	6	11	11	F	F
Tempo	pH 4	pH 5	pH 4	pH 5	pH 4	pH 5
0h	50	46	16	26	50	49
1h	48	44	23	23	50	50
4h	59	48	23	-	46	47
24h	49	51	44	24	52	51
48h	40	49	38	32	39	49
72h	42	50	28	35	16	48
1 sem	13	43	8	29	12	52
2 sem	11	49	8	33	7	53
3 sem	18	47	12	33	6	21
1 mês	17	49	10	42	6	15

Exemplo 12

Em outro exemplo o tensoativo de disiloxano orga-
 5 nômico da presente invenção, representado por produto
 n° 5, mostra maior resistência à hidrólise relativa a produ-
 to comparativo E. As soluções de tensoativo aqui (0,1 em pe-
 so %) foram preparadas a pH 4, pH 5, pH 8, pH 9 e pH 10, e
 as propriedades de espalhamento ao longo do tempo foram ob-
 servadas como descrito no Exemplo 8.

10 A Tabela 19 demonstra que o silicone E comparativo
 mostra uma perda mais rápida de propriedades de espalhamento
 a pH 4, pH 5, pH 9 e pH 10, do que o produto n° 5.

Tabela 19 - Propriedades de Espalhamento vs. Tempo

Diâmetro de espalhamento (mm)						
Tempo	Produto	pH 4	pH 5	pH 8	pH 9	pH 0
0h	5	53	52	52	51	51
	E	56	54	56	54	54
1h	5	52	50	51	50	51
	E	55	53	53	56	54
2h	5	54	52	50	49	50
	E	51	53	55	55	52
4h	5	51	50	50	48	49
	E	41	51	56	53	49
6h	5	51	50	50	48	49
	E	35	52	50	53	46
8h	5	48	51	52	49	52
	E	29	50	51	51	47
24h	5	51	50	52	51	49
	E	7	50	53	50	32
48h	5	39	48	46	46	41
	E	6	41	47	43	10
72h	5	33	48	45	45	42
	E	6	32	49	44	7
96h	5	23	45	47	46	40
	E	6	17	50	41	6
168h	5	8	43	43	44	43
	E	5	9	50	32	6

Exemplo 13

O impacto de outros ingredientes no espalhamento foi determinado pela mistura de tensoativo de disiloxano de

organosilicone da presente invenção, com um co-tenssoativo baseados em orgânicos convencional. Os co-tenssoativos são descritos na Tabela 20.

As misturas foram preparadas como misturas físicas onde o silicone de fração de peso é representado por α (alfa), indicando que o co-tenssoativo cria um equilíbrio da razão de mistura. Por exemplo quando $\alpha = 0$, isto indica que a composição contém 0% de componente de silicone e 100% de co-tenssoativo, enquanto um $\alpha = 1,0$ indica que a composição contém 100% de silicone, e nenhum (0%) co-tenssoativo. As misturas dos dois componentes são representadas pela fração de peso α , onde as variações α como segue: $0 \leq \alpha \leq 1,0$. Por exemplo quando $\alpha = 0,25$, isto indica que a mistura de tenssoativo é composta de 25% de silicone e 75% de co-tenssoativo. Essas misturas são então diluídas em água à concentração desejada para a avaliação do espalhamento.

O espalhamento foi determinado como descrito no Exemplo 8, tanto a 0,1 em peso % ou 0,2 em peso % de tenssoativo total.

A Tabela 21 demonstra que exemplos representativos de co-tenssoativos da presente invenção fornecem resultados de espalhamento favoráveis, e em alguns casos fornecem um melhora sinérgica inesperada, onde o diâmetro de espalhamento da mistura excede aquela dos componentes individuais.

Tabela 20 - Descrição de Co-tenssoativos Convencionais

ID	Descrição
----	-----------

IDA-5	Etoxilato de álcool isodecílico (4-5 EO)
IDA-6	Etoxilato de álcool isodecílico (5-6 EO)
TMN-6	Etoxilato de álcool trimetilnonílico (6 EO)
Oxo-TDA-5	Etoxilato de álcool oxo-tridecílico (5 EO)
Oxo-TDA-6	Etoxilato de álcool oxo-tridecílico (6 EO)
APG	Poliglucosídeo de alquila C ₈₋₁₀

Tabela 21 - Efeito de Co-tensoativos nas Propriedades de Espalhamento da Mistura

Passagem	Silicone	Diâmetro de Espalhamento (mm) de Tensoativo de Silicone em fração de peso (α)					Co-tensoativo
		0	0,25	0,50	0,75	1,0	
1	10 ^a	45	49	23	17	25	IDA-5
2	10 ^a	35	38	47	26	25	IDA-6
3	10 ^a	41	38	42	36	25	TMN-6
4	10 ^a	34	29	23	19	25	Oxo-TDA-5
5	10 ^a	39	42	49	36	25	Oxo-TDA-6
6	10 ^a	10	39	42	35	25	APG
7	5 ^b	41	46	47	49	50	IDA-5
8	5 ^b	19	31	35	46	50	IDA-6
9	5 ^b	34	38	44	45	50	TMN-6
10	5 ^b	36	40	44	51	50	Oxo-TDA-5
11	5 ^b	38	40	39	46	50	Oxo-TDA-6
12	5 ^b	8	32	40	48	50	APG

a = 0,2 em peso % de tensoativo total

b = 0,1 em peso % de tensoativo total

Os exemplos acima são meramente ilustrativos da invenção, servindo apenas para ilustrar algumas das características da presente invenção. As reivindicações anexas pretendem reivindicar a invenção tão amplamente como tem sido concebido e os exemplos aqui apresentados são ilustrativos de modalidades selecionadas de um múltiplo de todas as modalidades possíveis. mesmo modo é a intenção Requerente que as reivindicações anexas não devam ser limitadas pela escolha dos Exemplos utilizada para ilustrar a características da presente invenção. Como usado nas reivindicações, a palavra "compreende" e suas variantes gramaticais logicamente também subtendem e incluem expressões de extensão variável e diferente tais como por exemplo, mas não limitado a, "consistindo essencialmente em" e "consistindo em". Onde necessário, as variações foram fornecidas; aquelas variações são inclusive de todas as subvariações entre as mesmas. Tais variações podem ser vistas como um grupo de Markush ou grupos consistindo em limitações numéricas pareadas diferentes cujo grupo ou grupos é ou são totalmente definidos por suas limitações inferiores e superiores, aumentando numericamente de modo regular de limitações inferiores a limitações superiores. Espera-se que as variações nestas variações sugerirão elas próprias a um técnico versado na técnica e onde não já dedicado a público, aquelas variações deveriam ser onde possível elaboradas para serem cobertas pelas reivindicações anexas. É também previsto que os avanços na ciência e tecno-

logia criarão equivalentes e substituições possíveis que não são agora contempladas por razão da imprecisão de linguagem e essas variações deveriam ser também elaboradas onde possível para serem cobertas pelas reivindicações anexas. Todas
5 as patentes US (e pedidos de patente) referidos aqui são por este meio especificamente incorporadas por referência em suas integridades como se determinadas em completo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de silicone, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um silicone tendo a fórmula:

MM'

5 onde

$M = R^1R^2R^3SiO_{1/2};$

$M' = R^4R^5R^6SiO_{1/2};$

com R^1 selecionado a partir do grupo consistindo em radical hidrocarboneto monovalente ramificado de 3 a 6
10 átomos de carbono e R^7 , onde R^7 é selecionado a partir grupo consistindo em

$R^8R^9R^{10}SiR^{12}$ e $(R^4R^5R^6)SiR^{12}$

com R^8 , R^9 , e R^{10} , cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono e radicais hidrocarbonetos arila ou alcarila monovalentes tendo de 6 a 13 átomos de carbono e R^{12} é um radical hidrocarboneto divalente tendo de 1 a 3 átomos de carbono,

R^2 e R^3 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarboneto monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono ou R^1 , com R^4 um óxido de alquilpolialquileno carregando um substituinte selecionado a partir grupo consistindo em:

$R^{13}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14}$ e

25 $R^{12}SiR^5R^6(R^{13}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14})$

onde R^{13} é um radical hidrocarboneto ramificado ou linear divalente tendo a estrutura:

$-CH_2-CH(R^{15})(R^{16})_dO-$

onde R^{15} é H ou metila; R^{16} é um radical alquila divalente de 1 a 6 carbonos onde o d subscrito pode ser 0 ou 1;

R^{14} é selecionado a partir do grupo consistindo em H, radicais hidrocarboneto monovalentes de 1 a 6 átomos de carbono e acetila onde os subscritos a, b e c são zero ou positivos e satisfazem as seguintes relações:

$$2 \leq a + b + c \leq 20 \text{ com } a \geq 2,$$

e R^5 e R^6 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono ou R^4 .

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é iso-propila.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é iso-butila.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é terc-butila.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é R^7 onde R^7 tem a fórmula:

$R^8R^9R^{10}SiR^{12}$ com R^8 , R^9 , e R^{10} , cada um, metila e R^{12} é um radical hidrocarboneto divalente tendo 2 átomos de carbono.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

5 11. Composição, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

10 13. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

15 15. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

16. Composição de silicone, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um silicone tendo a fórmula:

$$MM'$$

onde

$$M = R^1R^2R^3SiO_{1/2};$$

20 $M' = R^4R^5R^6SiO_{1/2};$

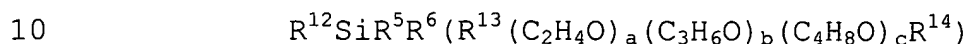
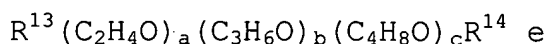
com R^1 selecionado a partir do grupo consistindo em radical hidrocarboneto monovalente ramificado de 3 a 6 átomos de carbono e R^7 , onde R^7 é selecionado a partir grupo consistindo em

25 $R^8R^9R^{10}SiR^{12}$ e $(R^4R^5R^6)SiR^{12}$

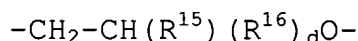
com R^8 , R^9 , e R^{10} , cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarboneto monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono e radicais hidrocar-

boneto arila ou alcarila monovalentes tendo de 6 a 13 átomos de carbono e R^{12} é um radical hidrocarboneto divalente tendo de 1 a 3 átomos de carbono,

R^2 e R^3 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarboneto monovalentes de 1 a 6 átomos de carbono ou R^1 , com R^4 um óxido de alquilpolialquileno carregando um substituinte selecionado a partir grupo consistindo em:



onde R^{13} é um radical hidrocarboneto ramificado ou linear divalente tendo a estrutura:



onde R^{15} é H ou metila; R^{16} é um radical alquila divalente de 1 a 6 carbonos onde o d subscrito pode ser 0 ou 1;

R^{14} é selecionado a partir do grupo consistindo em H, radicais hidrocarboneto monovalentes de 1 a 6 átomos de carbono e acetila onde os subscritos a, b e c são zero ou positivos e satisfazem as seguintes relações:

$$2 \leq a + b + c \leq 20 \text{ com } a \geq 2,$$

e R^5 e R^6 são, cada um, independentemente selecionados a partir grupo de radicais hidrocarbonetos monovalentes tendo de 1 a 6 átomos de carbono ou R^4 onde a referida composição de silicone tem uma melhor resistência à hidrólise.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é iso-propila.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é iso-butila.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é terc-butila.

5 20. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^1 é R^7 onde R^7 tem a fórmula:

$R^8R^9R^{10}SiR^{12}$ com R^8 , R^9 , e R^{10} , cada um, metila e R^{12} é um radical hidrocarboneto divalente tendo 2 átomos de carbono.

10 21. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

15 23. Composição, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

20 26. Composição, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

27. Composição, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

25 28. Composição, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^2 é metila.

29. Composição, de acordo com a reivindicação 20, **CARACTERIZADA** pelo fato de que R^{15} é hidrogênio.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 20,

CARACTERIZADA pelo fato de que R^2 é metila.

31. Emulsão aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase descontínua compreende água e a fase contínua compreende a composição da reivindicação 1.

5 32. Emulsão aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase descontínua compreende água e a fase contínua compreende a composição da reivindicação 16.

10 33. Emulsão aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase contínua compreende água e a fase descontínua compreende a composição da reivindicação 1.

34. Emulsão aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase contínua compreende água e a fase descontínua compreende a composição da reivindicação 16.

15 35. Emulsão não-aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase descontínua compreende um solvente hidroxílico não-aquoso e a fase contínua compreende a composição da reivindicação 1.

20 36. Emulsão não-aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase descontínua compreende um solvente hidroxílico não-aquoso e a fase contínua compreende a composição da reivindicação 16.

25 37. Emulsão não-aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase contínua compreende um solvente hidroxílico não-aquoso e a fase descontínua compreende a composição da reivindicação 1.

38. Emulsão não-aquosa, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a fase contínua compreende um solvente hidroxílico não-aquoso e a fase descontínua compreende a composição da rei-

vindicação 16.

R0617325.3

RESUMO

"TENSOATIVOS DE DISSILOXANO ORGANOMODIFICADOS RESISTENTES À HIDRÓLISE"

Composições compreendendo uma composição tensoativa assimétrica de disiloxano compreendendo um composição de silicone compreendendo um silicone tendo a fórmula MM' onde M ou M' compreende um óxido de alquilpolialquilenos carregando um substituinte selecionado a partir grupo consistindo em: $R^{13}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14}$ e $R^{12}SiR^5R^6(R^{13}(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_4H_8O)_cR^{14})$ que exibem resistência à hidrólise ao longo de um ampla faixa de pH .