



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

(11) PI 0923202-8 B1



(22) Data do Depósito: 27/11/2009

(45) Data de Concessão: 30/07/2019

(54) Título: MÉTODO PARA APERFEIÇOAR O ÍNDICE DE COR DE ORGANOPOLISSILOXANOS FUNCIONALIZADOS COM UM BENZAMALONATO

(51) Int.Cl.: C08G 77/38.

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2008 EP 08170368.8.

(73) Titular(es): DSM IP ASSETS B.V..

(72) Inventor(es): FRIEDHELM NICKEL; PETER WILL.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009065970 de 27/11/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/063648 de 10/06/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 01/06/2011

(57) Resumo: MÉTODO PARA APERFEIÇOAR O ÍNDICE DE COR DE ORGANOPOLISSILOXANOS FUNCIONALIZADOS COM UM BENZAMALONATO A presente invenção se refere a um método para aperfeiçoar o índice de cor de organopolissiloxanos funcionalizados com um benzamalonato, referido método compreendendo a etapa de contatar referidos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzamalonato com um ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste em um solvente orgânico.

**MÉTODO PARA APERFEIÇOAR O ÍNDICE DE COR DE
ORGANOPOLISSILOXANOS FUNCIONALIZADOS COM UM BENZAMALONATO**

A presente invenção refere-se a método para aperfeiçoar o índice de cor de organopolissiloxanos funcionalizados com um benzamalonato, referido método compreendendo a etapa de contatar referido grupo organopolissiloxanos funcionalizados com um benzamalonato com um ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste em um solvente orgânico.

Agentes de filtro de UV com um peso molecular acima de 1000 Daltons são muito interessantes para a indústria de cosméticos, devido ao elevado peso molecular, eles exibem uma exposição sistêmica insignificante, devido à falta de penetração transdérmica.

Organopolissiloxanos funcionalizados com um benzamalonato são conhecidos como agentes de filtro de UV e são preparados por hidrossililação, ou seja, a adição de ligações Si-H para uma ligação insaturada ligada a um cromóforo de absorção de luz UV, tal como, por exemplo, divulgado em WO 92/20690, EP 1142930 ou EP 358584. No entanto, os produtos resultantes do processo de hidrossililação exibem uma descoloração amarela para acastanhada indesejada, a qual não é aceita pela indústria de cosméticos. Mesmo que seja possível descolorir os produtos por pós-tratamento com adsorventes, tal como carvão ativado, esses processos são entediantes, necessitam de grandes quantidades de solventes e resultam em rendimentos reduzidos.

Assim, há uma necessidade contínua para um método

simples, economicamente atraente e ambientalmente benigno, o qual permita a preparação de organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato com um baixo índice de cor com bons rendimentos através de um processo industrial simples.

Surpreendentemente, verificou-se que ácidos hidróxi carboxílicos ou seus ésteres cíclicos são adequados para o aperfeiçoamento do índice de cor de organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato.

Assim, a invenção se refere a um método para aperfeiçoar o índice de cor de organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato, referido método compreendendo a etapa de contatar referidos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato com um ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste em um solvente orgânico.

O grau de coloração dos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato, antes e após o tratamento, pode ser determinado por métodos conhecidos para uma pessoa versada na técnica, tais como, por exemplo, através dos sistemas de valores de cor, tal como o índice de Gardner (índice de tom amarelado) ou o índice de cor APHA.

Os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato exibem, em particular, um valor Gardner inferior a 2,9, em particular, inferior a 2,5, tal como, na faixa de 0,01 a 2, após entrarem em contatado com o ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste.

O termo solvente orgânico, como usado de acordo com a presente invenção, refere-se aos produtos químicos

adequados contendo carbono para dissolver os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato, os quais têm um baixo ponto de ebulição e evaporam facilmente ou podem ser removidos por destilação, deixando a substância dissolvida para trás. Em particular, os pontos de ebulição do solvente orgânico são inferiores a 300°C, em particular, inferiores a 200°C, ainda mais particular, inferiores a 150°C, tal como inferiores a 100°C e pode, portanto, ser facilmente removido na pressão normal ou pressão reduzida, tais como a 2 KPa, 0,1 KPa, ou pressões ainda mais baixas. Em particular, são C₁₋₈ álcoois adequados lineares, ramificados ou cíclicos, tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, álcool isobutílico, álcool terc-butílico, hexanol, ciclohexanol, hidrocarbonetos aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno, acetatos lineares ou cíclicos, tais como, 1,3-dioxolano ou etilal, assim como suas misturas. Em particular, o isopropanol é utilizado.

A razão de solvente orgânico para os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato não é crítica. O solvente orgânico é utilizado em uma quantidade, a qual permite a solução dos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato. Em particular, a razão do(s) solvente(s) orgânico(s) para os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato (em peso/peso) está na faixa de 10:1 a 1:10, em particular, 5:1 a 1:5, tal como na faixa de 1:1 a 0,5:1.

O termo ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste utilizado de acordo com a invenção, engloba ácidos hidroxicarboxílicos, tal como, ácido glicólico ou ácido

lático, ácidos hidroxidicarbônicos, tal como ácido tartárico ou ácidos hidroxitricarbônicos, tal como, o ácido cítrico assim como os ésteres cíclicos destes, tal como ácido ascórbico, sem ser limitado por estes.

5 Em uma submodalidade, o ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste é sempre selecionado a partir do ácido glicólico, ácido ascórbico e/ou ácido cítrico, tal como, em particular, ácido cítrico.

10 A quantidade de ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste usado no método, de acordo com a invenção, não é crítica. De preferência, uma quantidade de 0,05-5% em peso, de preferência, 0,1-1% em peso baseado no peso dos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato é usada.

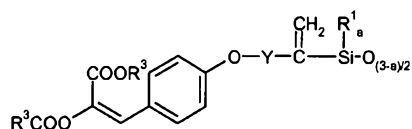
15 Particularmente, bons resultados são obtidos se uma quantidade adicional de peróxido de hidrogênio está presente, isso acelera a descoloração e, portanto, reduz os tempos de ciclo. A quantidade de peróxido de hidrogênio também pode ser facilmente determinada por uma pessoa
20 versada na técnica e, em particular, é selecionada na faixa de 0,03 a 3% em peso baseada em 35% em peso de uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio com base no peso dos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato.

25 O método de acordo com a presente invenção é, preferencialmente, realizado em temperaturas elevadas, tais como na faixa de 40°C a 150°C, de preferência, de 40°C a 80°C, por exemplo, em aproximadamente 60°C, em que a temperatura de reação não deve, contudo, exceder o ponto de ebulição do(s) solvente(s) utilizado(s).

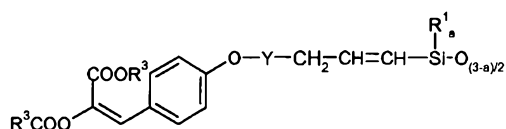
30 Após os organopolissiloxanos funcionalizados com um

benzalmalonato terem entrado em contato com um ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste em um solvente orgânico, opcionalmente na presença de peróxido de hidrogênio, o solvente pode ser ou evaporado diretamente ou uma etapa de lavagem subsequente pode ser incluída antes da evaporação do(s) solvente(s). Tais etapas de lavagem são bem conhecidas para uma pessoa versada na técnica. Em uma modalidade particular, uma etapa de lavagem com uma mistura de MeOH/água está incluída. A razão de MeOH/água não é crítica e pode variar de 20:1 a 5:1, tal como, por exemplo, 10:1.

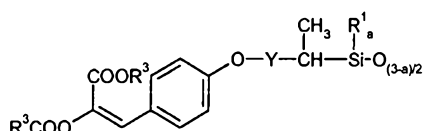
Em uma submodalidade da invenção, os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato de acordo com a invenção sempre compreendem pelo menos uma unidade selecionada a partir da fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id)



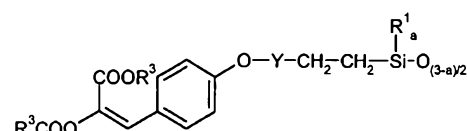
(Ia)



(Ib)



(Ic)



(Id)

e, opcionalmente, uma ou várias unidades de fórmula (II)



(II)

em que,

a é 0, 1 ou 2;

b é 0, 1, 2, 3;

R^1 é um grupo C_1-C_{30} hidrocarboneto ou um grupo trimetilsililóxi, em particular, um grupo C_1-C_{10} alquil, tal como um grupo metil;

R^2 é hidrogênio, um grupo C_1-C_{30} hidrocarboneto ou um grupo trimetilsililóxi, em particular, um grupo C_1-C_{10} alquil, tal como um grupo metil;

R^3 é um grupo C_1-C_8 alquil, em particular, grupos C_1-C_4 alquil, tal como um grupo etil; e

Y é uma cadeia C_1-C_{10} alquilenos bivalente ou C_2-C_{10} alquilenos, preferencialmente, uma cadeia C_1-C_4 alquilenos, mais preferencialmente, um grupo metileno.

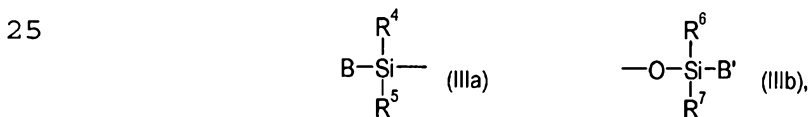
Os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato, de acordo com a invenção, são materiais poliméricos, os quais podem ser homopolímeros consistindo apenas em unidades de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id), ou eles podem ser copolímeros contendo unidades de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id) assim como unidades de fórmula (II). As unidades de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id) podem ser distribuídas aleatoriamente no organopolissiloxano, elas podem ser as unidades de bloqueio de extremidade do polímero ou elas podem estar localizadas na extremidade do polímero e pendentas em uma cadeia do polímero ao mesmo tempo.

Se a é 2, os dois substituintes R^1 podem ser idênticos ou diferentes. Se b é 2 ou 3, os dois ou três substituintes R^2 podem ser idênticos ou diferentes. Se o polímero contém mais de uma unidade de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id), os substituintes R^1 podem ser idênticos ou diferentes de

uma unidade para outra. Se o polímero contém mais de uma unidade de fórmula (II), os substituintes R^2 podem ser idênticos ou diferentes de uma unidade para outra.

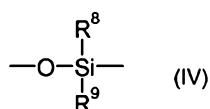
Os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato de acordo com a invenção podem ser lineares, cíclicos, ramificados ou reticulados. Em uma modalidade particular, os organopolissiloxanos são organopolissiloxanos lineares ou cíclicos, caracterizados pelo fato de que na maioria das unidades (Ia), (Ib), (Ic), (Id) e (II), $a = 1$ e $b = 2$. No entanto, se o organopolissiloxano é um polímero linear, pelo menos duas unidades de bloqueio devem estar presentes, assim exigindo ou a presença de duas unidades, em que a tem um valor de 2 ou duas unidades, na qual b é 3. Tais organopolissiloxanos, geralmente, exibem uma distribuição estatística de tamanhos de cadeia polimérica.

Em outra submodalidade da invenção, os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato são organopolissiloxanos lineares compreendendo uma unidade de bloqueio de extremidade de fórmula (IIIa) e uma unidade de bloqueio de extremidade de fórmula (IIIb) [correspondente às unidades de fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id), em que $a = 2$, respectivamente (II), em que $b = 3$]



s unidades selecionadas do grupo de (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id) como descrito acima, em que $a = 1$, e,

r unidades da fórmula (IV) [correspondente à unidade de fórmula (II), em que $b = 2$]



em que,

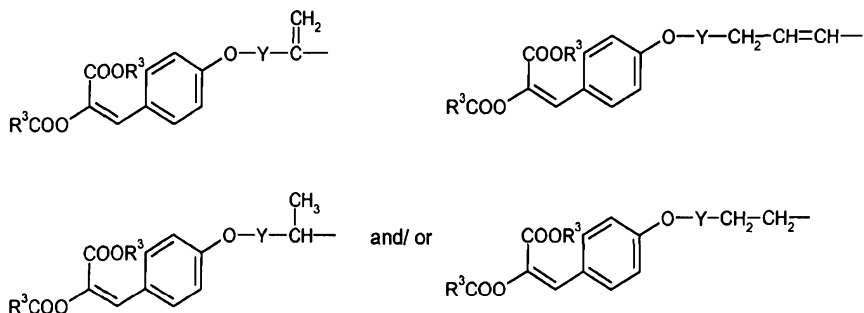
s é um inteiro de 0 a 50;

5 r é um número inteiro 0 a 200; e

R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ independente são como definidos acima para R¹;

R⁸ e R⁹ independente são como definidos acima para R²;

10 B e B' são independentemente um grupo R¹ ou um resíduo de benzalmalonato selecionado de:



com a ressalva de que quando s é 0, pelo menos, B ou B' é um resíduo de benzalmalonato.

Ainda em outra submodalidade, os organopolissiloxanos
 20 funcionalizados com um benzalmalonato são organopolissiloxanos lineares consistindo em uma unidade de fórmula (IIIa) e uma unidade de fórmula (IIIb), 4 a 10, de preferência, 4 a 7 unidades de fórmula (Ia) e/ou (Ib) e 40 a 90, de preferência, 60 a 80 unidades de fórmula (IV), em
 25 que R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, B e B' são metil, Y é metileno e R³ é etil, e em que as unidades de fórmula (Ia) e/ou (Ib) são distribuídas aleatoriamente na cadeia dos organopolissiloxanos. É bem compreendido para uma pessoa versada na técnica, que a descrição acima dos
 30 organopolissiloxanos refere-se a uma distribuição

estatística média de tamanhos de cadeia polimérica, a qual ainda pode conter como impurezas menores, unidades de H-siloxanos decorrentes do processo de preparação. Mais particularmente, o organopolissiloxano funcionalizado com um benzalmalonato é o polissilicone-15, o qual é vendido como PARSOL® SLX por DSM Nutritional Products Ltd.

Devido à preparação dos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato por hidrossililação, ou seja, a adição de uma unidade de H-siloxano de um organopolissiloxano a uma ligação carbono-carbono insaturada de um benzalmalonato, normalmente, as unidades de fórmula (Ia) assim como (Ib), respectivamente (Ic) assim como (Id) são formadas e, portanto, apresentam, ao mesmo tempo, nos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato. Em uma modalidade particular, a razão de unidades de fórmula (Ia) para as unidades de fórmula (Ib) nos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato é de cerca de 4 a 1.

O termo C_1-C_{10} alquilenos usado de acordo com a invenção inclui resíduos de hidrocarbonetos saturados ramificados ou cadeia linear, tais como metileno, 1-etileno, 2-etileno, 3-propileno, 2-propileno, 2-metil-3-propileno, 3-butileno, 4-butileno, 4-pentileno, 5-pentileno, 6-hexileno, e similares.

O termo C_2-C_{10} alquilenos usado de acordo com a invenção inclui os resíduos de hidrocarbonetos insaturados contendo pelo menos uma ligação dupla, tais como, por exemplo, 2-propen-2-ileno, 2-propen-3-ileno, 3-buten-3-ileno, 3-buten-4-ileno, 4-penten-4-ileno, 4-penten-5-ileno, (3-metil)-penta-2,4-dien-4 ou 5-ileno, 11-dodecen-11-ileno, e

similares. As cadeias de alquênileto ou alquileto bivalente podem ser interrompidas por um ou vários átomos de oxigênio.

O termo grupo C_1-C_{30} hidrocarboneto usado de acordo com a invenção refere-se aos grupos C_1-C_{30} hidrocarbonetos saturados ou insaturados, tal como, C_1-C_{30} alquil, tais como metil, etil, propil e butil; C_2-C_{30} alquênileto, tais como vinil e alil; e aril substituído ou não substituído, tais como fenil, alcaril e alcoxifenil. O grupo hidrocarboneto é não substituído ou substituído por, por exemplo, halogênio, por exemplo, um grupo C_1-C_{18} hidrocarboneto halogenado. Os grupos alquil e alquênileto podem ser de cadeia reta ou ramificada, tais como, por exemplo, metil, etil, 3-propil, 2-propil, 2-metil-3-propil, 3-butil, 4-butil, 4-pentil, 5-pentil, 6-hexil, 2-propen-2-il, 2-propen-3-il, 3-buten-3-il, 3-buten-4-il, 4-penten-4-il, 4-penten-5-il, (3-metil)-penta-2,4-dien-4 ou 5-il, 11-dodecen-11-il.

A invenção ainda será ilustrada pelos exemplos, sem ser limitada por estes.

Exemplo 1:

Descoloração de polissilicone-15.

Uma mistura de 600 g de uma amostra de polissilicone-15 preparada de acordo com o processo divulgado em EP 1142930, Exemplo 1 tendo um valor Gardner de 3,5, 398,5 g de isopropanol, 1 g de ácido cítrico mono-hidratado e 0,5 g de peróxido de hidrogênio (35% de solução aquosa) foi agitada por 4 a 8h a 60°C até que um valor Gardner de cerca de 2 foi obtido. O solvente foi evaporado a 75°C sob pressão reduzida (25-2 KPa) rendendo 600g de polissilicones-15, com um valor Gardner de 1,9.

Exemplo 2:

Descoloração do polissilicone-15 com ácido ascórbico.

Uma mistura de 600 g de uma amostra de polissilicone-15 preparada de acordo com o processo de divulgação em EP 1142930, Exemplo 1 tendo um valor Gardner de 3,5, 398,5 g de isopropanol, 1 g de ácido ascórbico e 0,5 g de peróxido de hidrogênio (35% de solução aquosa) foi agitada por 4 a 8h a 60°C até que um valor Gardner de cerca de 2,2 foi obtido. O solvente foi evaporado a 75°C sob pressão reduzida (25-2 KPa) rendendo 600g de polissilicones-15 com um valor Gardner de 2,2.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para aperfeiçoar o índice de cor de organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato, **caracterizado** por compreender a etapa de contatar referidos organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato com um ácido hidróxi carboxílico ou um éster cíclico deste em um solvente orgânico.

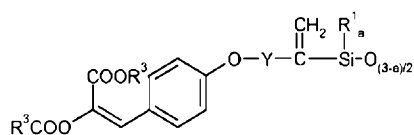
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato, exibem um valor Gardner inferior a 2,9, em particular inferior a 2,5, tal como na faixa de 0,01 a 2, após entrarem em contatado com os ácidos hidróxi carboxílicos ou um éster cíclico deste.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o solvente orgânico é selecionado a partir de um C₁₋₈ alquilálcool, um acetalo, ou um hidrocarboneto aromático ou misturas destes.

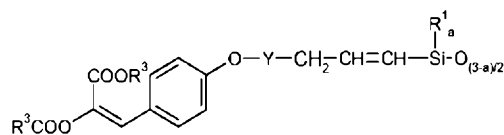
4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o solvente orgânico é isopropanol.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** por ainda compreender uma etapa de lavagem com uma mistura de metanol/água.

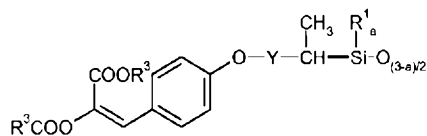
6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o organopolissiloxano funcionalizado com um benzalmalonato compreende pelo menos uma unidade selecionada a partir da fórmula (Ia), (Ib), (Ic) e/ou (Id)



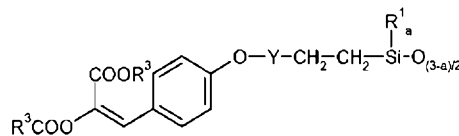
(Ia)



(Ib)



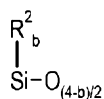
(Ic)



(Id)

e, opcionalmente, uma ou várias unidades de fórmula

(II)



(II)

em que,

a é 0, 1 ou 2;

b é 0, 1, 2, 3;

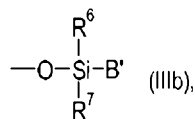
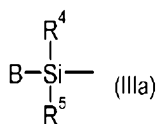
R¹ é um grupo C₁-C₃₀ hidrocarboneto ou um grupo trimetilsililóxi;

R² é hidrogênio, um grupo C₁-C₃₀ hidrocarboneto ou um grupo trimetilsililóxi;

R³ é C₁-C₈ alquil, preferencialmente, C₁-C₄ alquil, mais preferencialmente, etil; e

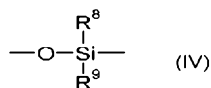
Y é uma cadeia C₁-C₁₀ alquilenos bivalente ou C₂-C₁₀ alquilenos, preferencialmente, uma cadeia C₁-C₄ alquilenos, mais preferencialmente, um grupo metileno.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que os organopolissiloxanos funcionalizados com um benzalmalonato são organopolissiloxanos lineares compreendendo uma unidade de bloqueio de extremidade de fórmula (IIIa) e uma unidade de bloqueio de extremidade de fórmula (IIIb)



unidades s seleccionadas do grupo de (Ia), (Ib), (Ic)
5 e/ou (Id) como descrito na reivindicação 6, em que a = 1,
e,

unidades r da fórmula (IV)



10 em que,

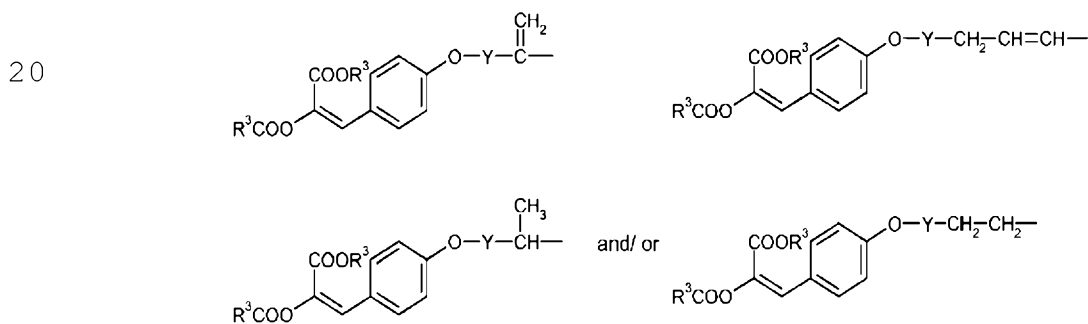
s é um inteiro de 0 a 50;

r é um número inteiro 0 a 200; e

R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ independentemente são como definidos
acima para R¹;

15 R⁸ e R⁹ independentemente são como definidos acima
para R²;

B e B' independentemente são um grupo R¹ ou um resíduo
benzalmalonato selecionado a partir de



25

desde de que quando s é 0, pelo menos, B ou B' é um
resíduo benzalmalonato.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7,
caracterizado pelo fato de que os organopolissiloxanos
30 lineares funcionalizados com um benzalmalonato consistem em

uma unidade de fórmula (IIIa) e uma unidade de fórmula (IIIb), 4 a 10, de preferência, 4 a 7 unidades de fórmula (Ia) e/ou (Ib) e 40 a 90, de preferência, 60 a 80 unidades de fórmula (IV), em que R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , B e B' são metil, Y é metileno e R^3 é etil, e em que as unidades de fórmula (Ia) e/ou (Ib) são distribuídas aleatoriamente na cadeia dos organopolissiloxanos.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que os organopolissiloxanos lineares funcionalizados com benzalmalonato são um polissilicone-15.