

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 254**

51 Int. Cl.:

C07D 249/20 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2010** **E 10858793 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015** **EP 2632905**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de 2-hidroxifenilbenzotriazol y siloxano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
09.09.2015

73 Titular/es:

L'ORÉAL (100.0%)
14, rue Royale
75008 Paris, FR

72 Inventor/es:

RICHARD, HERVÉ;
GUERREIRO, PATRICIO;
GUO, JIANPING y
TANG, WENSHENG

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

ES 2 545 254 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de compuestos de 2-hidroxifenilbenzotriazol y siloxano.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de compuestos de 2-hidroxifenilbenzotriazol y siloxano, en particular de la fórmula (III), que se definirá en detalle más adelante.

Se sabe que la radiación luminosa con longitudes de onda entre 280 nm y 400 nm broncea la epidermis humana; más especialmente, se sabe que los rayos con una longitud de onda entre 280 y 320 nm, conocidos como rayos UV-
10 B, pueden ser perjudiciales para el desarrollo de un bronceado natural. Por estas razones, así como por razones estéticas, existe una continua demanda de medios para el control de este bronceado natural que, de este modo puedan controlar el color de la piel; por consiguiente, es recomendable filtrar esta radiación UV-B.

También se sabe que los rayos UV-A, con longitudes de onda entre 320 y 400 nm, que causan el bronceado de la
15 piel, pueden inducir alteraciones en dicha piel, en particular, en el caso de una piel sensible o una piel expuesta de manera continua a la radiación solar. En particular, los rayos UV-A causan una pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas, que resultan en un envejecimiento prematuro de la piel. Por lo tanto, por razones estéticas y cosméticas como, por ejemplo, el mantenimiento de la elasticidad natural de la piel, un número creciente de
20 radiación UV-A.

Con el objetivo de proporcionar a la piel y a los materiales queratínicos una protección frente a la radiación UV, se usan generalmente composiciones de protección contra el sol que comprenden filtros orgánicos o inorgánicos
25 activos en el intervalo UV-A y activos en el intervalo UV-B.

Además de la industria de los cosméticos, numerosos sectores industriales han recurrido también al uso de filtros de UV para proporcionar fotoprotección para diversos materiales contra la radiación UV y, en particular, la radiación solar.

30 Este es, en particular, el caso de los recubrimientos, tintas o formulaciones de pintura protectores destinados a su aplicación sobre productos expuestos de manera continua a la radiación UV, como materiales de construcción, materiales usados en la industria de los vehículos de motor o plásticos de envasado. Para estas formulaciones colorantes, se desean muy especialmente filtros de UV que sean transparentes, fotoestables, compatibles con los
35 ingredientes habituales contenidos en tales formulaciones y eficaces con respecto a su resistencia a la luz del color deseado.

Este es también el caso de las composiciones de polímero usadas, en particular, en la fabricación de plásticos que sean estables durante el almacenamiento, en que se desean agentes filtrantes de la radiación UV que sean especialmente adecuados para los procedimientos de fabricación y transformación de los polímeros, los cuales
40 deben mostrar, en particular, una buena resistencia a las altas temperaturas para la extrusión.

En la industria textil de las fibras naturales, fibras artificiales o fibras sintéticas, se desean filtros de UV con un amplio espectro de fotoestabilidad que sean compatibles con los procedimientos de fabricación de dichas fibras, en particular, en el caso de la fabricación de fibras de poliamida, como el nilón, que sean resistentes a altas
45 temperaturas y hagan posible integrar la protección frente a UV durante la extrusión. También se desean filtros de UV que muestren una buena afinidad y buena adhesión a las fibras, que les permita, en particular, tener una buena resistencia a sucesivas tandas de lavado. Los filtros de UV deseados deberán permitir también una buena protección tanto de las fibras textiles como de la piel y otros materiales queratínicos humanos en contacto con
50 dichas fibras.

Unos problemas similares se presentan en la fabricación del papel, hecho generalmente de fibras celulósicas, en que los filtros de UV usados deben ser también fotoestables, transparentes y compatibles con los otros ingredientes habituales y adecuados para las diversas técnicas de fabricación del papel.

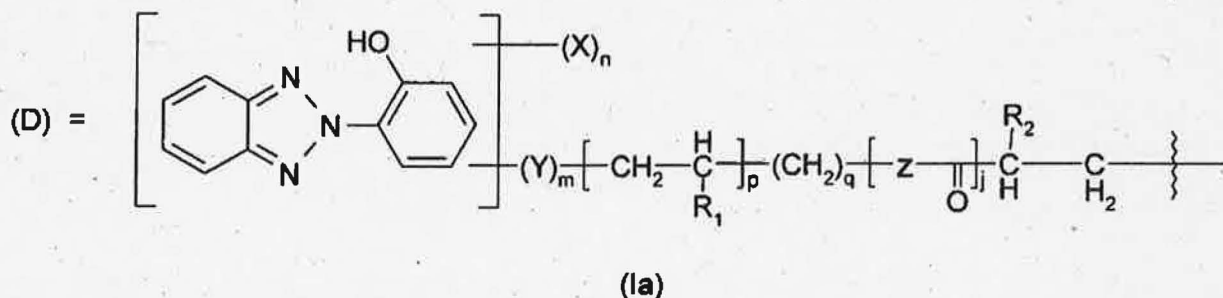
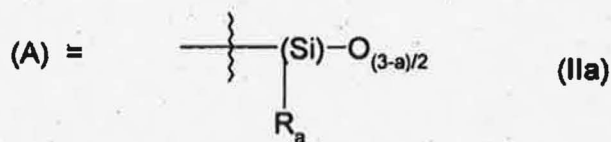
55 La industria productora de vidrios minerales u orgánicos y, en particular, de los vidrios usados en oftalmología, desea filtros de UV con un amplio espectro (activos en el intervalo UV-A y en el intervalo UV-B) y que sean fotoestables, transparentes y compatibles con las diversas técnicas de tratamiento de los vidrios, por ejemplo, el proceso de fijación a la matriz de vidrio o la aplicación de un recubrimiento fotoprotector, por ejemplo en el caso de vidrios de policarbonato.

Una familia de filtros orgánicos especialmente ventajosa, con propiedades absorbentes tanto en el intervalo UV-A como en el intervalo UV-B, es la formada por los compuestos de 2-hidroxifenilbenzotriazol y siloxano.

- 5 El término "compuesto de siloxano que comprende una función 2-hidroxifenilbenzotriazol" pretende indicar cualquier molécula que comprende en su estructura al menos un grupo -SiO y al menos un grupo 2-hidroxifenilbenzotriazol, siendo posible que dicha molécula esté en forma de un compuesto de siloxano o alcoxisilano simple, un oligosiloxano o un polisiloxano.

- 10 En particular, los compuestos de siloxano que comprenden una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, con la fórmula siguiente (III), son conocidos, con

(D)-(A) (III)



en que el grupo (A) representa la parte de siloxano de la fórmula (III), en la que:

- 20 - R, que pueden ser idénticos o diferentes, denotan un resto alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado y opcionalmente halogenado o insaturado, un resto arilo C₆-C₁₂ o un resto alcoxi C₁-C₁₀, que puede ser lineal o ramificado, o el grupo -OSi(CH₃)₃;

- a es un número entero entre 0 y 2, inclusive;

25 y en que el grupo (D) representa un derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (Ia), en la que:

n es un número entero entre 0 y 3, inclusive:

30 - X, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen entre restos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos y restos alcoxi C₁-C₄ lineales o ramificados;

- m es 0 o 1;

- p es 0 o 1;

35 - g es un número entero de 0 a 12;

- Y representa -O-, -NH-, -(C=O)O-, -O(CH₂)_v(C=O)O- o -(CH₂)_wO(C=O)NH-;

40 - v y w son números enteros entre 0 y 12, inclusive:

- Z representa -O- o -NH-:

- 5

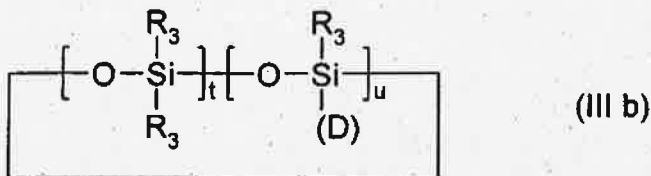
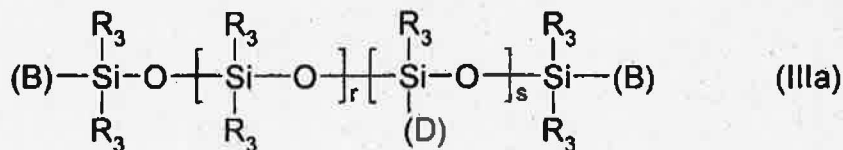
Además de las unidades de la fórmula (A), el organosiloxano puede comprender unidades de la fórmula:



en la que:

- 15

Preferentemente, los compuestos de la fórmula (III) corresponden a una de las fórmulas (IIIa) o (IIIb) a continuación:



en las que:

- 25

- 10

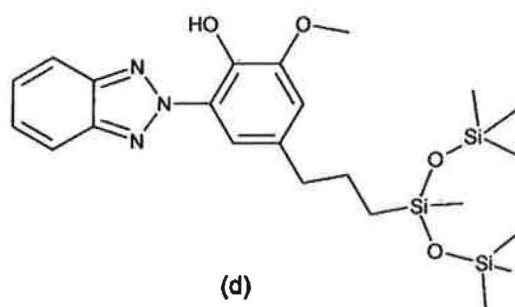
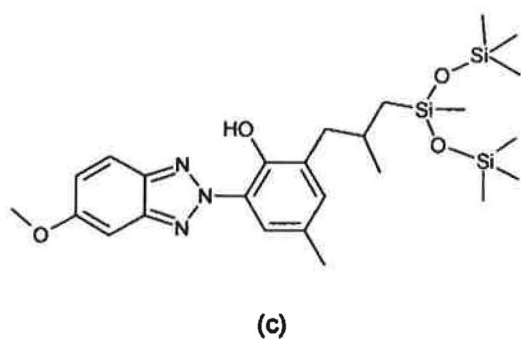
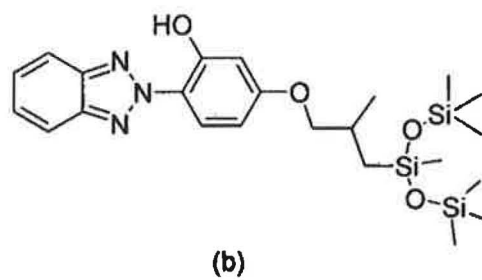
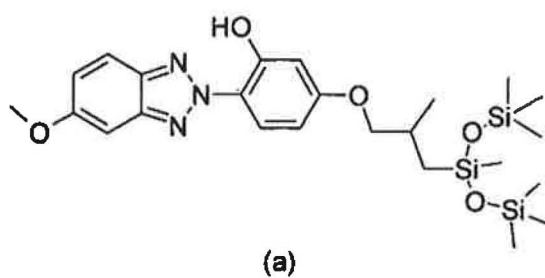
- 30

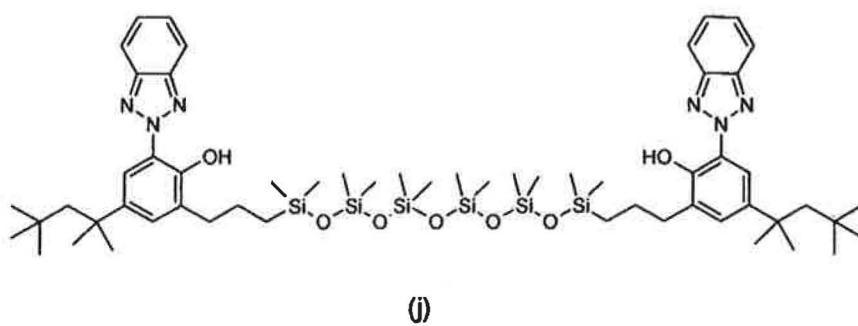
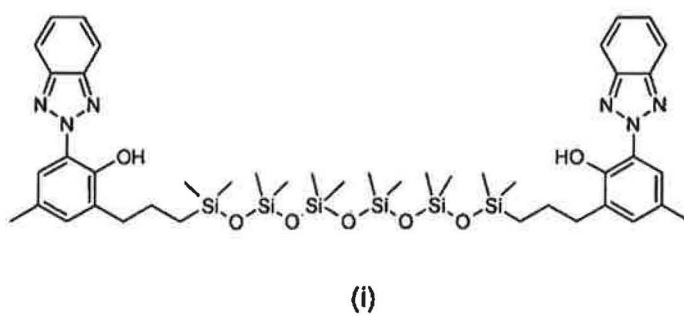
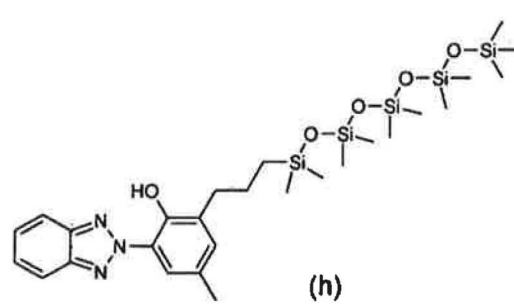
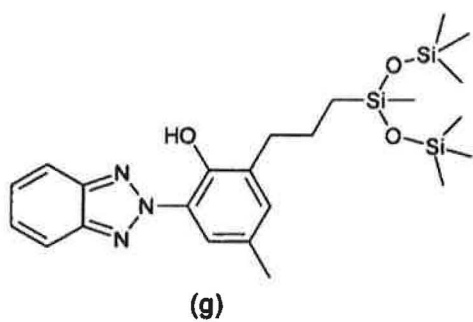
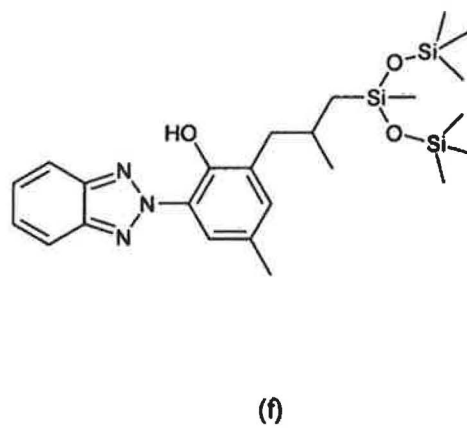
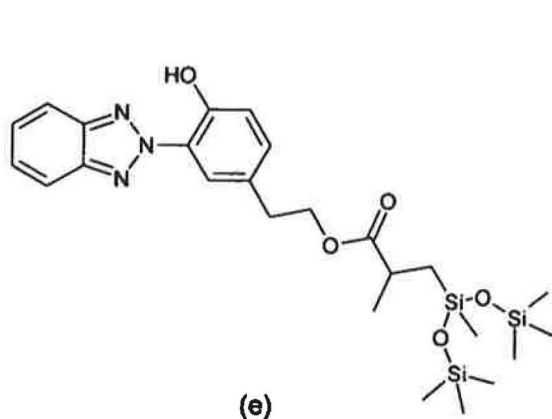
- 35

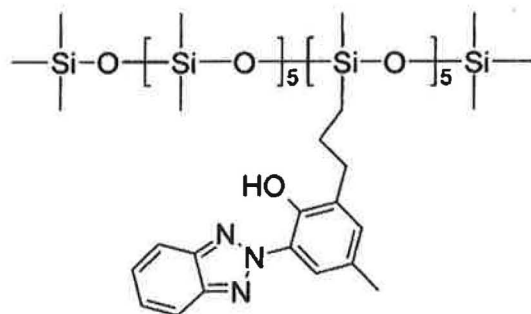
40

Se prefieren especialmente los diorganosiloxanos lineales de la fórmula (IIIa).

Como ejemplos de compuestos de la fórmula (III) especialmente preferidos, se hará uso de los compuestos de las 5 fórmulas siguientes (a) a (k):





(k) derivado aleatorio con $r = s = 5$

(a) = 2-(5-metoxi-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propoxi)fenol

5 (b) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propoxi)fenol

(c) = 2-(5-metoxi-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol

10 (d) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-metoxi-4-(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol

(e) = 2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propanoato de 2-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil]etilo

15 (f) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol

(g) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol

(h) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[3-(undecametilpentasiloxanil)propil]fenol

20

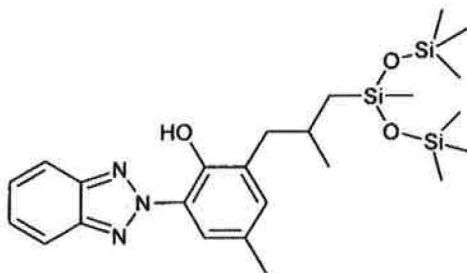
(i) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-[3-(11-{3-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-2-hidroxi-5-metilfenil]propil}-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecametilhexasiloxanil)propil]-4-metilfenol

(j) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-[3-(11-{3-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-2-hidroxi-5-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]propil}-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11-dodecametilhexasiloxanil)propil]-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol.

25

Se prefieren aún más especialmente los derivados de la fórmula (IIa) en los que $r = 0$, $s = 1$ y (B) es metilo.

Con preferencia aún mayor, se prefiere el compuesto de la fórmula (f). Este compuesto se conoce como
30 drometrisiloltrisiloxano (denominación CTFA: Drometrisile Trisiloxane) y corresponde a la fórmula siguiente:



(f)

que es un producto producido por la empresa Rhodia con el nombre de Silatrisole.

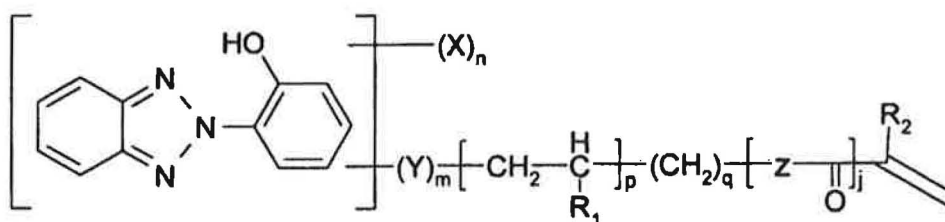
35

Estos compuestos de siloxano que comprenden una función 2-hidroxifenilbenzotriazol y la síntesis de los mismos han sido descritos en las patentes US 4316033, US 4373060, EP 0388218, US 5089250, EP 0354145, EP 0708108, EP 0711779 y la solicitud WO 9406404.

- 5 De acuerdo con esos documentos, los compuestos de siloxano que comprenden una función 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (III) se obtienen por una reacción de hidrosililación de un 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal (de la fórmula (I) definida a continuación) con un compuesto de siloxano que comprende una función SiH (de la fórmula (II) definida a continuación) en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado (en particular, tolueno).

10

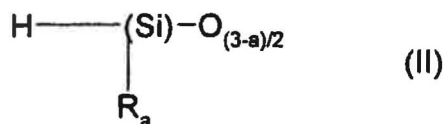
Con el fin de preparar los compuestos de siloxano de la fórmula (III), el compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol, de la fórmula (I) a continuación, se hace reaccionar con un siloxano que comprende una función SiH, de la fórmula (II) a continuación:



(I)

15

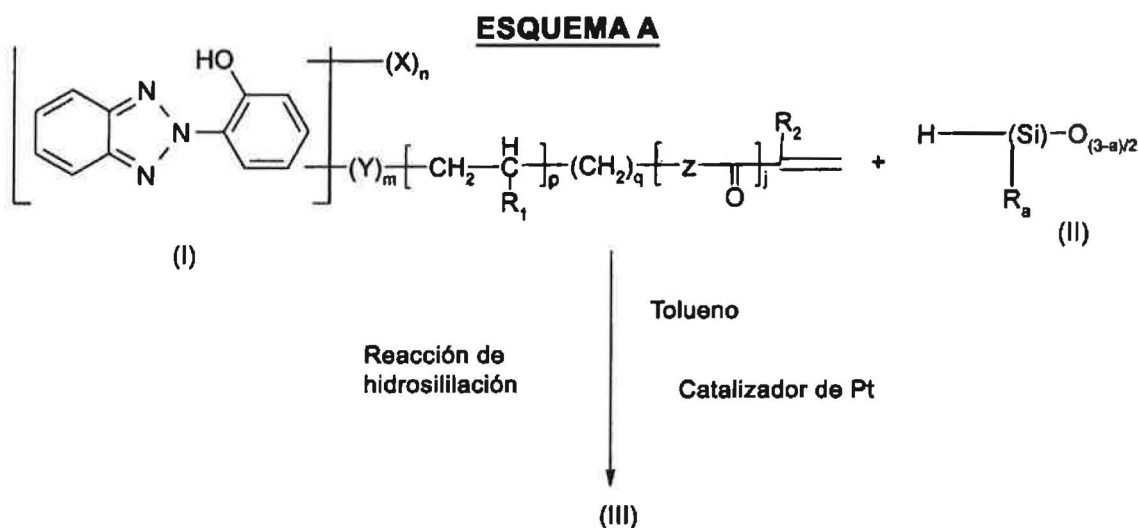
en la que R_1 , R_2 , X , Y , Z , n , m , p , q y j tienen el mismo significado que la fórmula (III):



(II)

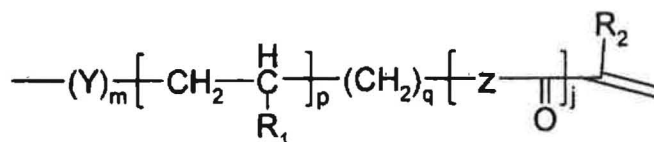
20

en la que R y a tienen el mismo significado que en la fórmula (III), y de acuerdo con el siguiente esquema de reacción A:

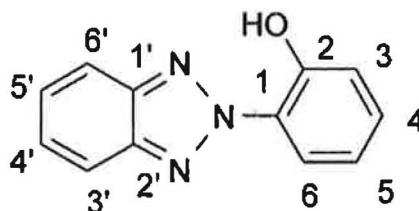


25

Según resulta de la fórmula (Ia) indicada anteriormente, la unión de la unidad de la cadena:



a la unidad de 2-hidroxifenilbenzotriazol, que de este modo conecta dicha unidad de 2-hidroxifenilbenzotriazol al
 5 átomo de silicio de la cadena de silicona, puede tener lugar en cualquiera de las posiciones disponibles ofrecidas por los dos núcleos aromáticos del 2-hidroxifenilbenzotriazol:



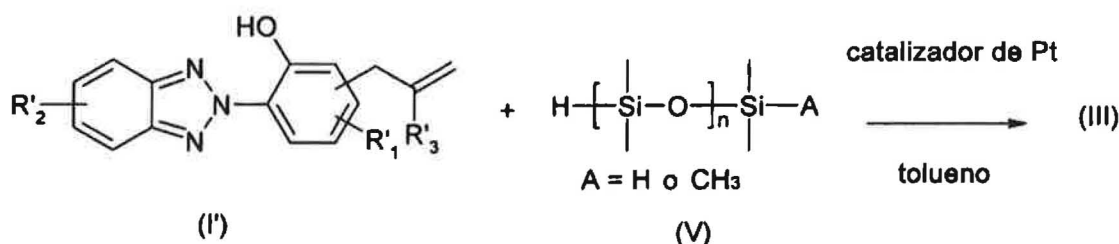
10 Preferentemente, esta unión tiene lugar en la posición 3, 4, 5 (núcleo aromático que contiene la función hidroxilo) o 4' (núcleo bencénico adyacente al anillo de triazol) y con preferencia aún mayor, en la posición 3, 4 o 5.

De manera similar, la unión de la unidad sustituyente X puede tener lugar en cualquiera de las otras posiciones disponibles en el 2-hidroxifenilbenzotriazol. Sin embargo, esta unión tiene lugar preferentemente en la posición 3, 4,
 15 4', 5 y/o 6.

Los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (I), que son los productos de partida en la síntesis de los filtros solares de silicona que comprenden una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, de la fórmula (III), son conocidos de por sí y las síntesis de los mismos han sido descritas en las patentes FR 1325404, US 4316033, US 4328346, US
 20 4373060, GB 2077280, EP 0392883, EP 0708108, EP 0711779 y US 20090270632.

Un procedimiento para la síntesis de los dos derivados de la fórmula (III), con $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, $p = 1$, $q = 0$, $m = j = 0$, $a = 0$, $n = 1$ y X (en la posición 5) = CH_3 , ha sido descrito en las patentes US 4316033 y US 4373060, de acuerdo con las condiciones de operación siguientes: disolvente tolueno, catalizador de Karstedt (disolución al 5 %) a 60 °C
 25 durante una hora. Los productos brutos obtenidos son aceites. Aunque los rendimientos brutos son satisfactorios, la cantidad de catalizador usada (1.120 ppm de Pt con respecto al peso de los dos reactantes) hace que este procedimiento sea demasiado costoso. Además, para obtener productos con una pureza superior al 99 %, se requiere una purificación, por ejemplo, en una columna cromatográfica, y esto hace el procedimiento poco atractivo desde el punto de vista económico.

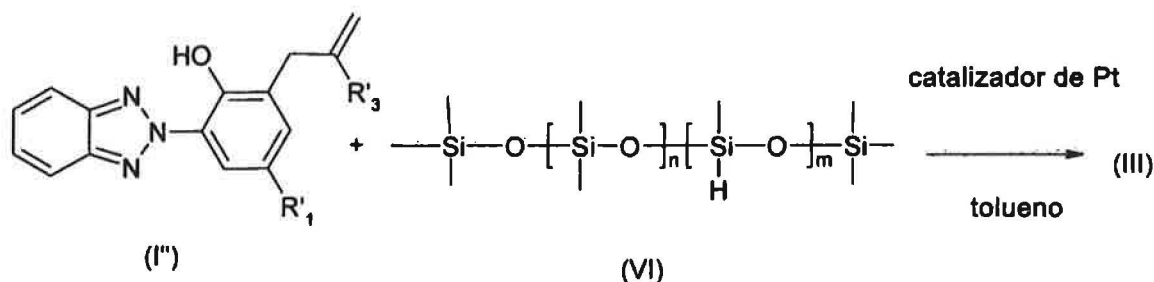
30 En la patente EP 0388218, la síntesis de derivados de la fórmula (III) se obtiene mediante la reacción de un mono o diderivado de SiH de la fórmula (V) con los derivados de la fórmula (I'), en la que R'_1 es hidrógeno, un resto alquilo $\text{C}_1\text{--C}_8$, un resto alcoxi $\text{C}_1\text{--C}_8$ o un halógeno, R'_2 es hidrógeno, un resto alquilo $\text{C}_1\text{--C}_8$, un resto alcoxi $\text{C}_1\text{--C}_8$, un carbalcoxi, un resto hidroxilo, un resto amino o un halógeno, y R'_3 es hidrógeno o un resto alquilo $\text{C}_1\text{--C}_8$, de acuerdo
 35 con el esquema siguiente:



La reacción de hidrosilación se lleva a cabo en tolueno. Los aceites que se obtienen principalmente se purifican
 40 mediante su paso a través de una columna de sílice. Además, el disolvente tolueno usado en este procedimiento no

es adecuado para el medio ambiente ni para la salud humana.

En la patente US 5089250, la síntesis de los derivados de la fórmula (III) se obtiene mediante la reacción de un polímero que comprende SiH, de la fórmula (VI), con los derivados de la fórmula (I''), en la que R₁ es hidrógeno o un
5 resto alquilo C₁-C₈, R₃ es hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄ y p es un número entero entre 1 y 10, de acuerdo con el esquema siguiente:



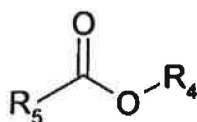
- 10 La reacción de hidrosililación puede llevarse a cabo en masa o en un disolvente orgánico volátil como tolueno, heptano, xileno, tetrahydrofurano y tetracloroetileno. Generalmente, es deseable calentar la mezcla de reacción a una temperatura de entre 60 y 120 °C durante el tiempo necesario para completar la reacción. Los aceites que se obtienen principalmente se purifican mediante su paso a través de una columna de sílice. Aunque los rendimientos brutos obtenidos son satisfactorios, las cantidades de catalizador de platino (platino sobre carbono al 5 %: 120 ppm
15 con respecto al peso de los dos reactantes) usadas siguen siendo elevadas y se requiere mucho tiempo para completar la reacción de hidrosililación (un mínimo de 10 horas).

En la patente WO 9406404, la síntesis del derivado de la fórmula (III), con R₁ = H, p = 1, q = 0, R₂ = CH₃, m = j = 0, a = 1, n = 1, X (en la posición 5) = CH₃, r = 0, s = 1 y (B) = R₃ = CH₃, se describe con las siguientes condiciones de
20 operación: disolvente tolueno, catalizador de Karstedt (Petrarch PC 085, complejo de ciclovinilmetilsiloxano que contiene el 3-3,5 % de Pt⁰) a 60 °C durante una hora y 15 minutos. Aunque la cantidad de catalizador es razonable, sin embargo, adolece de un rendimiento (< 80 %) todavía insuficiente, debido a una reactividad insatisfactoria en tolueno (se forman numerosas impurezas), lo que hace el aislamiento más difícil. Además, el disolvente tolueno
25 usado en este procedimiento es un producto conocido por sus efectos tóxicos y por su impacto negativo en el medio ambiente.

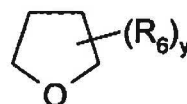
Por lo tanto, se señala que las condiciones de operación propuestas por estos procedimientos de síntesis no son suficientemente satisfactorias para obtener los derivados de la fórmula (III) con buenos rendimientos, usar una menor cantidad de catalizador de platino y aislar de un producto de buena calidad.

30 Por consiguiente, sigue existiendo la necesidad de encontrar otro procedimiento de síntesis con un mejor nivel de funcionamiento en cuanto a la cantidad de catalizador de platino que ha de usarse, el tiempo de reacción y el aislamiento de los productos, sin las desventajas que han de afrontarse con los procedimientos de la técnica anterior.

35 Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que este objetivo puede conseguirse por medio de un procedimiento para la preparación de un compuesto de siloxano que comprende una función 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (III), que comprende al menos una etapa en la que se lleva a cabo una reacción de hidrosililación de un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble,
40 de la fórmula (I), con un compuesto de siloxano que comprende una función SiH, en presencia de un catalizador y de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) o (VIII):



(VII)



(VIII)

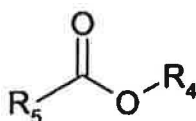
en las que R_4 y R_5 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un resto alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R_4 y R_5 sea menor o igual que 6;

y es un número entero entre 1 y 3;

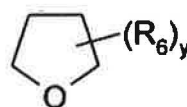
R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, son restos alquilo C_1 - C_3 lineales o ramificados, con la condición de que la suma de los carbonos de R_6 sea menor o igual que 6.

Este descubrimiento forma la base de la presente invención.

Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un compuesto de siloxano que comprende una función benzotriazol de la fórmula (III), que comprende al menos una etapa en la cual se lleva a cabo una reacción de hidrosililación de un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble (de la fórmula (I)) con un compuesto de siloxano que comprende una función SiH (de la fórmula (II)), en presencia de un catalizador y de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) o (VIII) a continuación:



(VII)



(VIII)

en las que R_4 y R_5 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un resto alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R_4 y R_5 sea menor o igual que 6;

y es un número entero entre 1 y 3;

R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, son restos alquilo C_1 - C_3 lineales o ramificados, con la condición de que la suma de los carbonos de R_6 sea menor o igual que 6.

Más especialmente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende las etapas siguientes:

a) el compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal de la fórmula (I) se pone en una atmósfera de nitrógeno inerte en presencia de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) y (VIII);

b) se añade el catalizador al medio de reacción;

c) el medio de reacción se calienta a una temperatura inferior a 100°C ;

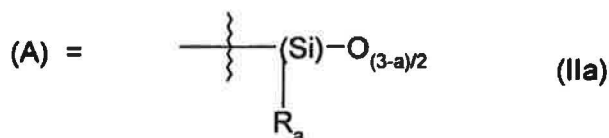
d) el siloxano que comprende una función SiH de la fórmula (II) se introduce en el medio de reacción;

e) el medio de reacción se calienta a una temperatura inferior a 150°C hasta obtener una conversión completa;

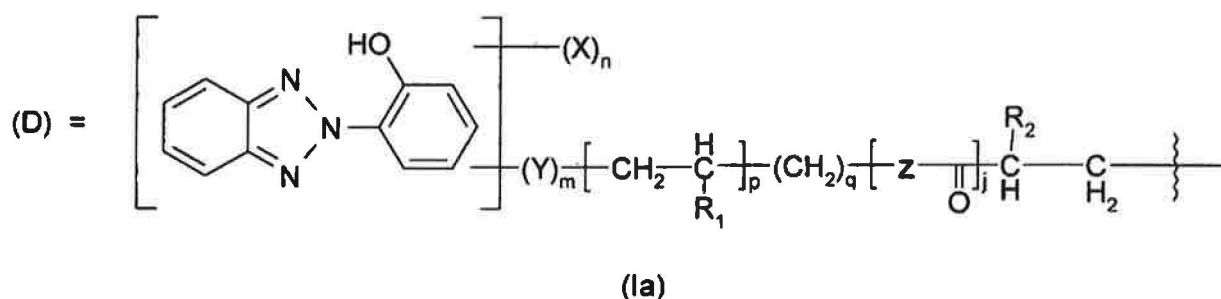
f) se lleva a cabo la purificación.

La presente invención se refiere más especialmente a un procedimiento para la preparación de un compuesto de 2-5 hidroxifenilbenzotriazol y siloxano de la fórmula (III) siguiente:

(D)-(A) (III)



10



en que el grupo (A) representa la parte de siloxano de la fórmula (III), en la que:

15 - R, que pueden ser idénticos o diferentes, denotan un resto alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado y opcionalmente halogenado o insaturado, un resto arilo C₆-C₁₂ o un resto alcoxi C₁-C₁₀, que puede ser lineal o ramificado, o el grupo -OSi(CH₃)₃;

- a es un número entero entre 0 y 2, inclusive:

20 y en que el grupo (D) representa los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (Ia), en la que:

- n es un número entero entre 0 y 3, inclusive;

25 - X, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen entre restos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos y restos alcoxi C₁-C₄ lineales o ramificados;

- m es 0 o 1;

30 - p e s 0 o 1;

- q es un número entero de 0 a 12;

35 - Y representa -O-, -NH-, -(C=O)O-, -O(CH₂)_M(C=O)O- o -(CH₂)_NO(C=O)NH-;

- v y w son números enteros entre 0 y 12, inclusive;

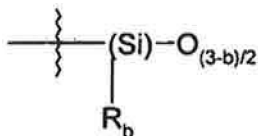
- Z representa -O- o -NH-:

40 - j es 0 o 1;

- R₁ representa hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado;

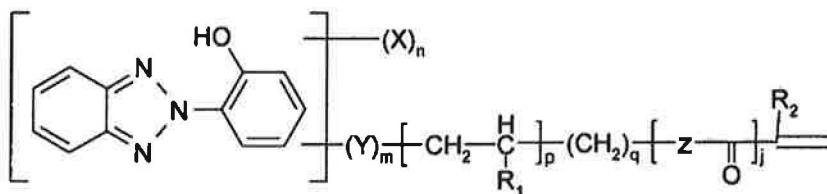
45 - R₂ representa hidrógeno o un resto metilo.

Además de las unidades de la fórmula (A), el organosiloxano puede comprender unidades de la fórmula:



5

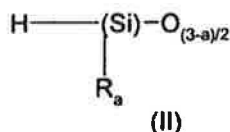
caracterizado porque comprende al menos una etapa en la que se lleva a cabo una reacción de hidrosililación de un derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (I) a continuación:



(1)

10

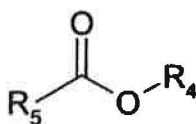
en la que R₁, R₂, X, Y, Z, n, m, p, q y j tienen el mismo significado que en la fórmula (III), con un compuesto de siloxano de la fórmula (II) a continuación:



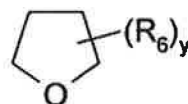
(11)

15

en la que R y a tienen el mismo significado que en la fórmula (III), en presencia de un catalizador y de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) y (VIII) a continuación:



(VII)



(VIII)

20

en las que R₄ y R₅, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R₄ y R₅ sea menor o igual que 6;

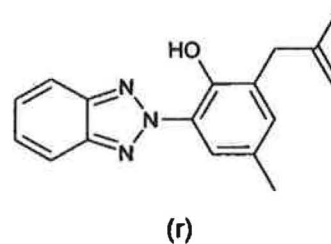
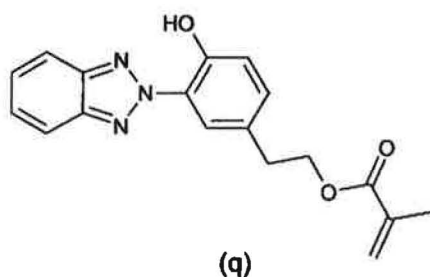
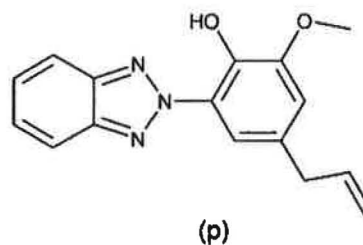
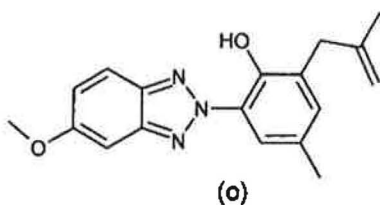
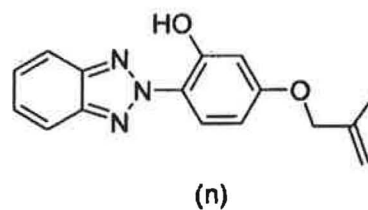
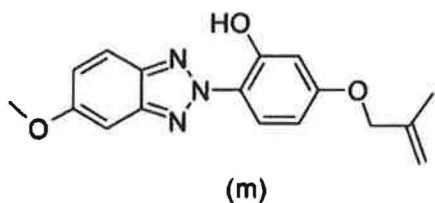
y es un número entero entre 1 y 3;

25

R₆ es un resto alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R₆ sea menor o igual que 6.

Los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (I), que son los productos de partida en la síntesis de los compuestos de 2-hidroxifenilbenzotriazol y siloxano de la fórmula (III), son conocidos de por sí y las síntesis de los mismos han sido descritas en las patentes FR 1325404, US 4316033, US 4373060, GB 2077280, EP 0392883 y US 20090270632.

Entre los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (I) que pueden usarse como producto de partida en el
35 procedimiento de la invención, deben mencionarse los derivados siguientes de las fórmulas (m) a (r):



(m) = 2-(5-metoxi-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-[(2-metilprop-2-enil)oxi]fenol

(n) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-[(2-metilprop-2-enil)oxi]fenol

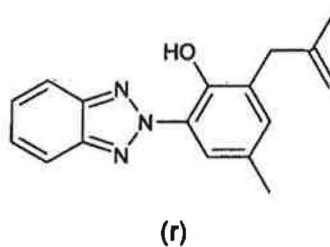
(o) = 2-(5-metoxi-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol

(p) = 4-alil-2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-metoxifenol

(q) = 2-metilacrilato de 2-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil]etilo

(r) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol

Con preferencia aún mayor se hará uso del compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol de la fórmula (r) a continuación:

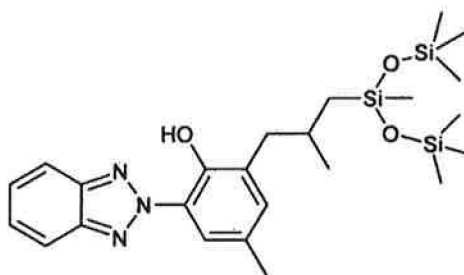


Los derivados de siloxano que comprenden SiH de la fórmula (II) son productos bien conocidos en la industria de la silicona y, en general, están disponibles comercialmente. Se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados

Unidos US 3220972, US 3697473 y US 4340709.

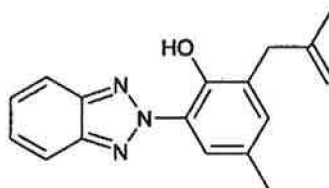
Preferentemente se hará uso de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, dietoxi(metil)silano, 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[[trimetilsilil]oxi]trisiloxano, trietoxisilano y metoxi(dimetil)silano. Se dará preferencia a 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano.

La presente invención se refiere más especialmente a un procedimiento de preparación de acuerdo con la invención en el que se prepara drometrizoltrisiloxano, de la fórmula a continuación:



(f)

caracterizado porque comprende al menos la etapa en la que se lleva a cabo una reacción de hidrosililación del compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol de la fórmula a continuación:



(r)

con el siloxano que comprende una función SiH, 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano.

La concentración de los reactantes de las fórmulas (I) y (II) en el medio de reacción puede oscilar entre el 10 % y el 90 % y, preferentemente, del 20 % al 60 %.

El siloxano de la fórmula (II) usado se pone en una relación de 1,0 a 1,5 equivalentes con respecto al derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (I) y con mayor preferencia, de 1,0 a 1,1 equivalentes.

Los catalizadores usados para llevar a cabo la reacción de hidrosililación de los compuestos de la fórmula (I) con los derivados de la fórmula (II) son preferentemente catalizadores de platino y se describen detalladamente en la bibliografía. Deben mencionarse en particular los complejos de platino con productos orgánicos descritos en las patentes US 3159601, US 3159602, US 3220972, EP 0057459, EP 10188978 y EP 0190530 y los complejos de platino con vinilorganopolisiloxano descritos en las patentes US 3419593, US 3377432, US 3715334 y US 3814730 (catalizador de Karstedt). Más especialmente, se usarán catalizadores de Karstedt como los proporcionados por las empresas Ningbo Fin-chem Co. Ltd, Alfa Aesar, Johnson Matthey y Hereaus.

Entre los disolventes orgánicos volátiles de la fórmula (VII) se preferirán acetato de isopropilo y acetato de etilo.

Entre los disolventes orgánicos volátiles de la fórmula (VIII) se preferirá 2-metiltetrahidrofurano.

La temperatura de la etapa c) es preferentemente de entre 20 °C y 100 °C y más especialmente de entre 30 y 90 °C.

La temperatura de reacción de la etapa e) es preferentemente de entre 20 °C y 150 °C y más especialmente de

entre 30 y 90 °C.

El aislamiento de los productos en la etapa f) puede llevarse a cabo:

- 5 i) por simple eliminación de los disolventes (por su buena selectividad en la reacción de hidrosililación, se obtienen productos que contienen solo pequeñas cantidades de impurezas);
- ii) por eliminación de los disolventes y recristalización (en el caso de productos cristalizables) a partir de un disolvente de recristalización que puede elegirse entre isopropanol, etanol, mezclas binarias etanol-metanol, isopropanol-metanol, etanol-isopropanol o etanol-agua o mezclas ternarias isopropanol-metanol-agua o isopropanol-etanol-agua; se preferirá la mezcla ternaria isopropanol-metanol-agua;
- 10 iii) en el caso de productos no recristalizables, por simple paso de la mezcla de reacción a través de un lecho que contiene un absorbente elegido entre carbón activo, zeolitas, alúmina, geles de sílice o arcilla activada. De este modo, el disolvente de las fracciones que contienen el producto se elimina por evaporación para dar el producto final con un buen rendimiento y elevada pureza.

A continuación se presentarán ejemplos concretos que ilustran la invención y no son limitantes en modo alguno.

20 EJEMPLO 1 - Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol en acetato de etilo:

El compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil) (20 g, 0,0716 mol) y 20 ml de acetato de etilo se cargan en un reactor con nitrógeno inertizante. El medio se agita y se añaden 8,8 mg del catalizador de Karstedt (Johnson Matthey, titulado al 9,3 % de Pt⁰, es decir, con 23 ppm de Pt con respecto al peso de los dos reactantes) diluido con 9 ml de acetato de etilo. La mezcla se calienta a 50-60 °C y se le añade 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (16,37 g, 0,0752 mol, es decir, 1,05 equivalentes) diluido con 4 ml de acetato de etilo gota a gota durante 30 minutos. Después de la adición, el medio se calienta a reflujo durante cinco horas. Después de la reacción, el disolvente se elimina por evaporación y se sustituye por 28 ml de una mezcla de isopropanol/metanol/agua en la relación 2:0,95:0,05. El medio se calienta a 65 °C. Después de un enfriamiento lento, el precipitado se separa por filtración y se lava con una mezcla fría de isopropanol/metanol/agua en la relación 1:1,8:0,2. El producto obtenido después del secado está en forma de cristales blancos (31,62 g, rendimiento del 88 %, pureza > 99 %).

35 EJEMPLO 2 - Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol en acetato de etilo:

El compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil) (5 g, 0,0179 mol) y 5 ml de acetato de etilo se cargan en un reactor con nitrógeno inertizante. El medio se agita y se añaden 58 mg del catalizador de Karstedt (Ningbo Fin-chem Co. Ltd., de grado titulado al 0,3 % de Pt⁰, es decir, 19 ppm de Pt con respecto al peso de los dos reactantes) diluido con 2,25 ml de acetato de etilo. La mezcla se calienta a 50-60 °C y se le añade 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (4,09 g, 0,188 mol, es decir, 1,05 equivalentes) diluido con 0,25 ml de acetato de etilo gota a gota durante 30 minutos. Después de la adición, el medio se calienta a reflujo. Después de completarse la reacción, el disolvente se elimina por evaporación y se sustituye por 7 ml de una mezcla de isopropanol/metanol/agua en la relación 2:0,95:0,05. El medio se calienta a 65 °C. Después de un enfriamiento lento, el precipitado se separa por filtración y se lava con una mezcla fría de isopropanol/metanol/agua en la relación 1:1,8:0,2. El producto obtenido después del secado está en forma de cristales blancos (8,0 g, rendimiento del 89 %, pureza > 99 %).

50 EJEMPLO 3 - Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxi]disiloxanil}propil)fenol en 2-metiltetrahydrofurano:

El compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil) (5 g, 0,0179 mol) y 5 ml de 2-metiltetrahydrofurano se cargan en un reactor con nitrógeno inertizante. El medio se agita y se añaden 58 mg del catalizador de Karstedt (Ningbo Fin-chem Co. Ltd., de grado titulado al 0,3 % de Pt⁰, es decir, 19 ppm de Pt con respecto al peso de los dos reactantes) diluido con 2,25 ml de 2-metiltetrahydrofurano. La mezcla se calienta a 50-60 °C y se le añade 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (4,09 g, 0,188 mol, es decir, 1,05 equivalentes) diluido con 0,25 ml de 2-metiltetrahydrofurano gota a gota durante 30 minutos. Después de la adición, el medio se calienta a reflujo.

Después de completarse la reacción, el disolvente se elimina por evaporación y se sustituye por 7 ml de una mezcla

de isopropanol/metanol/agua en la relación 2:0,95:0,05. El medio se calienta a 65 °C. Después de un enfriamiento lento, el precipitado se separa por filtración y se lava con una mezcla fría de isopropanol/metanol/agua en la relación 1:1,8:0,2. El producto obtenido después del secado está en forma de cristales blancos (7,82 g, rendimiento del 87 %, pureza > 99 %).

5

EJEMPLO COMPARATIVO 1 DE ACUERDO CON EL PROCEDIMIENTO DE LA SOLICITUD WO9406404 - Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metil-3-{1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)oxil]disiloxanil}propil)fenol en tolueno:

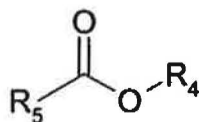
- 10 El compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil) (5 g, 0,0179 mol) y 5 ml de tolueno se cargan en un reactor con una atmósfera de nitrógeno inerte. El medio se agita y se añaden 58 mg del catalizador de Karstedt (Ningbo Fin-chem Co. Ltd., de grado titulado al 0,3 % de Pt⁰, es decir, 19 ppm de Pt con respecto al peso de los dos reactantes) diluido con 2,25 ml de tolueno. La mezcla se calienta a 50-60 °C y se le añade 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano (4,09 g, 0,188 mol, es decir, 1,05 equivalentes) diluido con 0,25 ml de tolueno gota a gota
15 durante 30 minutos. Después de la adición, el medio se calienta a reflujo.

- Después de completarse la reacción, el disolvente se elimina por evaporación y se sustituye por 7 ml de una mezcla de isopropanol/metanol/agua en la relación 2:0,95:0,05. El medio se calienta a aproximadamente 65 °C. Después de un enfriamiento lento, el precipitado se separa por filtración y se lava con una mezcla fría de
20 isopropanol/metanol/agua en la relación 1:1,8:0,2. El producto obtenido después del secado está en forma de cristales blancos (7,1 g, rendimiento del 79 %, pureza > 99 %).

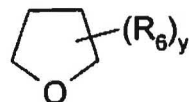
- Con rendimientos del 88 % - 89 %, los ejemplos 1 y 2, con acetato de etilo como disolvente en la reacción de hidrosililación, demuestran que este disolvente destaca con respecto al del ejemplo comparativo 1 (tolueno), con un
25 rendimiento del 79 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un compuesto de siloxano que comprende una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, que comprende al menos una etapa en la que se lleva a cabo una reacción de hidrosililación de un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace terminal doble con un compuesto de siloxano que comprende una función SiH, en presencia de un catalizador y de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) o (VIII) a continuación:



(VII)



(VIII)

10

en las que R_4 y R_5 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un resto alquilo C_1 - C_4 lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R_4 y R_5 sea menor o igual que 6;

y es un número entero entre 1 y 3;

15

R_6 , que pueden ser idénticos o diferentes, son restos alquilo C_1 - C_3 lineales o ramificados, con la condición de que la suma de los carbonos de R_6 sea menor o igual que 6.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:

20

a) el compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal se pone en una atmósfera de nitrógeno inerte en presencia de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) y (VIII);

25

b) se añade el catalizador disuelto al medio de reacción;

c) el medio de reacción se calienta a una temperatura inferior a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;

d) el siloxano que comprende una función SiH se introduce en el medio de reacción;

30

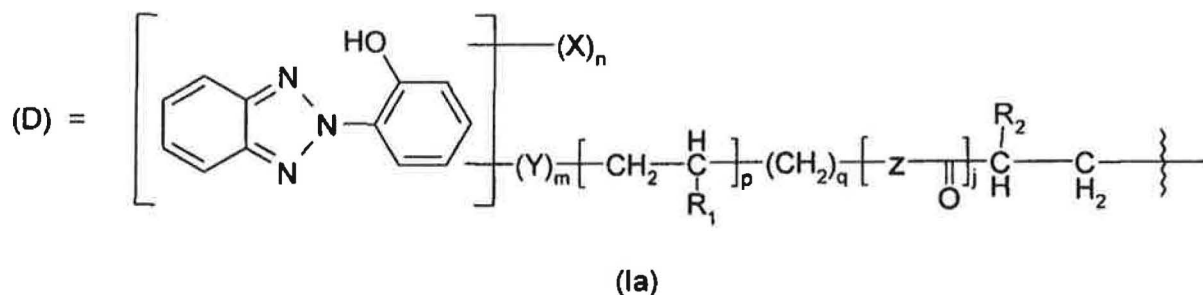
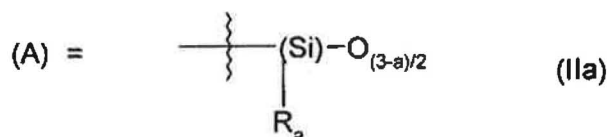
e) el medio de reacción se calienta a una temperatura inferior a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta obtener una conversión completa;

f) se lleva a cabo una purificación.

35

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque**, para la preparación de un compuesto de siloxano que comprende una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, de la fórmula (III) a continuación:

(D)-(A) (III)



en que el grupo (A) representa la parte de silicona de la fórmula (III), en la que:

5 - R, que pueden ser idénticos o diferentes, denotan un resto alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado y opcionalmente halogenado o insaturado, un resto arilo C₆-C₁₂ o un resto alcoxi C₁-C₁₀, que puede ser lineal o ramificado, o el grupo -OSi(CH₃)₃;

- a es un número entero entre 0 y 2, inclusive;

10

y en que el grupo (D) representa los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (Ia), en la que:

- n es un número entero entre 0 y 3, inclusive;

15

- X, que pueden ser idénticos o diferentes, se eligen entre restos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos o restos alcoxi C₁-C₄ lineales o ramificados;

- m es 0 o 1;

20 - p es 0 o 1;

- q es un número entero de 0 a 12;

- Y representa -O-, -NH-, -(C=O)O-, -O(CH₂)_v(C=O)O- o -(CH₂)_wO(C=O)NH-;

25

- v y w son números enteros entre 0 y 12, inclusive;

- Z representa -O- o -NH-;

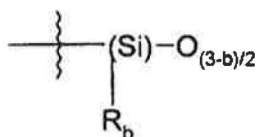
30 - j es 0 o 1;

- R₁ representa hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄;

- R₂ representa hidrógeno o un resto metilo;

35

y además de las unidades de la fórmula (A), el organosiloxano puede comprender unidades de la fórmula:

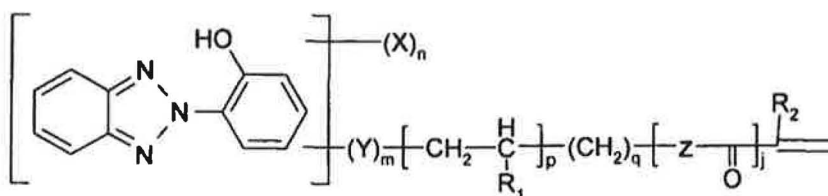


en la que:

5 - R tiene el mismo significado que en la fórmula (IIa);

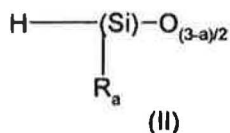
- b = 1, 2 o 3;

al menos se realiza la etapa en la que se lleva a cabo una reacción de hidrosililación de un derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal, de la fórmula (I) a continuación:

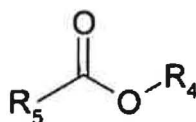


(I)

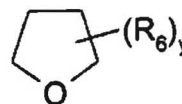
15 en la que R₁, R₂, X, Y, Z, n, m, p, q y j tienen el mismo significado que en la fórmula (III), con un compuesto de siloxano que comprende una función SiH, de la fórmula (II) a continuación:



20 en la que R y a tienen el mismo significado que en la fórmula (III), en presencia de un catalizador y de al menos un disolvente orgánico volátil que corresponde a una de las fórmulas (VII) y (VIII) a continuación:



(VII)



(VIII)

25 en las que R₄ y R₅, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un resto alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R₄ y R₅ sea menor o igual que 6;

y es un número entero entre 1 y 3;

30 R₆ es un resto alquilo C₁-C₃ lineal o ramificado, con la condición de que la suma de los carbonos de R₆ sea menor o igual que 6.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto 2-

hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal se elige entre los compuestos siguientes:

2-(5-metoxi-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-[(2-metilprop-2-enil)oxi]fenol,

2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-[(2-metilprop-2-enil)oxi]fenol,

2-(5-metoxi-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol,

4-alil-2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-metoxifenol,

2-metilacrilato de 2-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil]etilo,

2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (I) es el compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el siloxano que comprende una función SiH se elige entre 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, dietoxi(metil)silano, 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano, trietoxisilano y metoxi(dimetil)silano.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el siloxano que comprende una función SiH es 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la concentración del siloxano que comprende una función SiH en el medio de reacción que contiene el compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal oscila entre el 10 % y el 90 % en peso y, preferentemente, del 20 % al 60 % en peso.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el siloxano que comprende una función SiH se pone en una relación de 1,0 a 1,5 equivalentes con respecto al compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol que comprende un sustituyente con un enlace doble terminal, y más especialmente de 1,0 a 1,1 equivalentes.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el disolvente orgánico volátil de la fórmula (VII) se elige entre acetato de isopropilo y acetato de etilo.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el disolvente orgánico volátil de la fórmula (VIII) es 2-metiltetrahidrofurano.

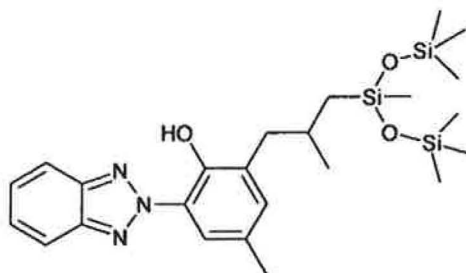
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, en el que la temperatura de la etapa c) es de entre 20 y 100 °C y preferentemente de entre 30 y 90 °C.

13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12, en el que la temperatura de reacción de la etapa e) es de entre 20 y 150 °C y preferentemente de entre 30 y 90 °C.

14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, en el que el disolvente de recristalización de la etapa f) se elige entre isopropanol o etanol; mezclas binarias etanol-metanol, isopropanol-metanol, etanol-isopropanol o etanol-agua; o las mezclas ternarias isopropanol-metanol-agua o isopropanol-etanol-agua.

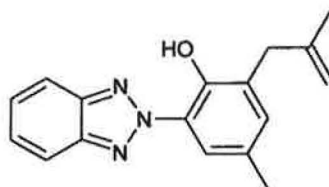
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el disolvente de recristalización de la etapa f) es la mezcla ternaria isopropanol-metanol-agua.

16. Procedimiento de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** se prepara drometrizoltrisiloxano, de la fórmula a continuación:



(f)

5 y **porque** dicho procedimiento comprende al menos la etapa en la que se lleva a cabo una reacción de hidrosililación del compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol de la fórmula a continuación:



(r)

con el siloxano que comprende una función SiH, 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano.