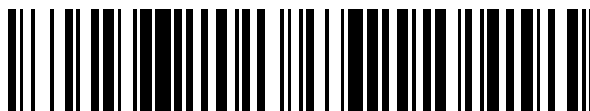


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 366**

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 10858792 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2632904**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol y procedimiento para la preparación de compuestos siloxano que contienen la función 2-hidroxifenilbenzotriazol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

RICHARD, HERVÉ;
XU, JINZHU;
GUERREIRO, PATRICIO;
WANG, YUAN y
GUO, JIANPING

74 Agente/Representante:

BERCIAL ARIAS, Cristina

ES 2 578 366 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-hidroxifenilalquenilbenzotriazol y procedimiento para la preparación de compuestos siloxano que contienen la función 2-hidroxifenilbenzotriazol

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol, en particular de fórmula (1) que se definirá con detalle más adelante.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar compuestos de siloxano que contienen una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, en particular de fórmula (3) que se definirá con detalle más adelante, que comprende a) la preparación de un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol obtenido según el procedimiento de preparación precedente y b) la reacción de hidrosililación de dicho compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol con un siloxano que contiene una función SiH, en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado.

Es conocido que la radiación lumínica a longitudes de onda de entre 280 y 400 nm permite el bronceado de la epidermis humana, y que los rayos de longitudes de onda más particularmente de entre 280 y 320 nm, que son conocidos como rayos UV-B, pueden dañar el desarrollo de un moreno natural. Por estas razones, y también por razones estéticas, existe una demanda constante de medios para controlar este moreno natural para controlar así el color de la piel; por tanto esta radiación UV-B debería descartarse.

Es conocido también que los rayos UV-A, con longitudes de onda de entre 320 y 420 nm, que causan el bronceado de la piel, son propensos a inducir la alteración de la misma, especialmente en el caso de piel sensible o de piel que está continuamente expuesta a la luz solar. Los rayos UV-A en particular causan la pérdida de elasticidad de la piel y la aparición de arrugas, conduciendo a un envejecimiento prematuro de la piel. Por tanto, por razones estéticas y cosméticas, por ejemplo de mantenimiento de la elasticidad natural de la piel, cada vez más gente desea controlar el efecto de los rayos UV-A sobre su piel. Es por tanto deseable descartar la radiación UV-A.

Con el fin de proteger la piel y los materiales queratinosos frente a la radiación UV, se usan generalmente composiciones antisolares que comprenden agentes de filtro orgánicos o inorgánicos que son activos en el intervalo de UV-A y activos en el intervalo de UV-B.

Muchos sectores de la industria no cosmética recurren también al uso de agentes de filtro de UV para la fotoprotección de diversos materiales frente a los efectos de la radiación UV y en particular de la luz solar.

Este es especialmente el caso para formulaciones de pintura, tinta o cobertura protectora que se pretenden aplicar sobre productos que están permanentemente expuestos a radiación UV, tales como materiales de construcción, los materiales usados en la industria de vehículos motores y plásticos de envasado. Se buscan lo más particularmente para estas formulaciones de coloración agentes de filtro de UV que sean transparentes, fotoestables y compatibles con los ingredientes habituales contenidos en dichas formulaciones y eficaces para la inalterabilidad ante la luz del color deseado.

Este es también el caso de composiciones poliméricas usadas especialmente en la fabricación de plásticos que sean estables al almacenamiento, en que se buscan agentes de filtro de UV que sean particularmente adecuados para procedimientos de fabricación y transformación de polímeros que necesiten tener especialmente una buena resistencia a las altas temperaturas para extrusión.

En la industria de productos textiles compuestos por fibras naturales, fibras artificiales o fibras sintéticas, se buscan agentes de filtro de UV fotoestables de amplio espectro que sean compatibles con los procedimientos de fabricación de dichas fibras, especialmente en el contexto de la fabricación de fibras de poliamida tales como nailon, que sean resistentes a calor fuerte y que permitan la incorporación de protección de UV durante la extrusión. Se buscan también agentes de filtro de UV que muestren buena afinidad por y buena adhesión a las fibras, procurándolas por tanto una resistencia particularmente buena ante lavados sucesivos. Los agentes de filtro de UV deseados deberían permitir también una buena protección no solo de fibras textiles, sino también de la piel y de los demás materiales queratinosos humanos en contacto con dichas fibras.

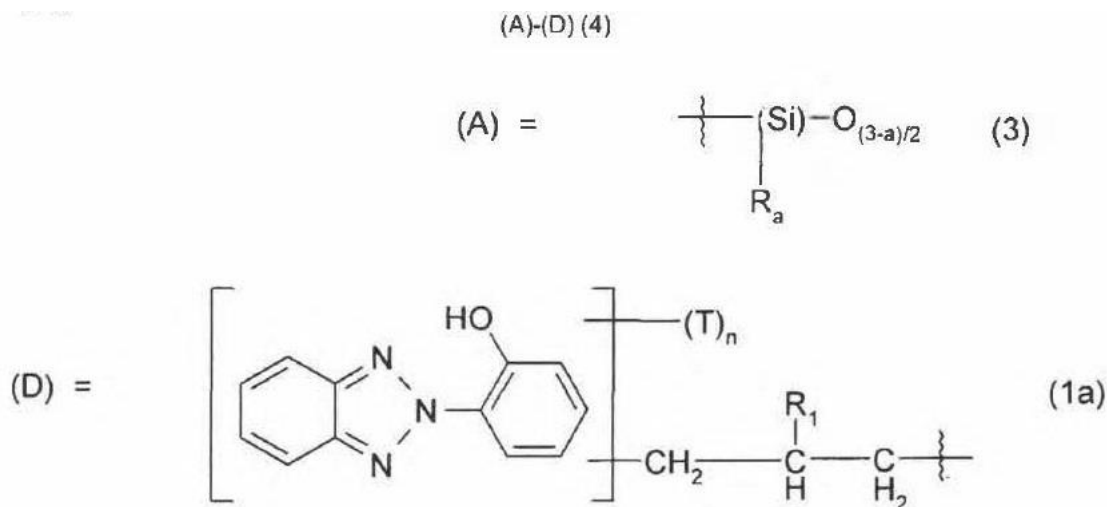
Surgen también problemas similares en la fabricación de papel compuesto generalmente por fibras de celulosa, en que los agentes de filtro de UV usados deben ser también fotoestables, transparentes y compatibles con los demás ingredientes habituales y adaptados para las diversas técnicas de elaboración de papel.

La industria de los vidrios minerales u orgánicos, y especialmente de aquellos usados en oftalmología, está a la búsqueda de agentes de filtro de UV que deben tener un amplio espectro de acción (activos en el intervalo UV-A y en el intervalo UV-B), que sean fotoestables, transparentes y compatibles con las diversas técnicas para tratar vidrios, por ejemplo el procedimiento de enlazar vidrio con la matriz o la aplicación de una cobertura fotoprotectora, por ejemplo en el caso de vidrios de policarbonato.

Es una familia particularmente interesante de agentes de filtro orgánicos con propiedades absorbentes tanto en el intervalo de UV-A como en el intervalo de UV-B la de compuestos de siloxano que contienen una función 2- hidroxifenilbenzotriazol.

El término "compuesto de siloxano que contiene una función 2-hidroxifenilbenzotriazol" significa cualquier molécula que comprenda en su estructura al menos un grupo -SiO y al menos un grupo 2-hidroxifenilbenzotriazol; estando dicha molécula posiblemente en forma de un siloxano sencillo o compuesto de alcóxido, un oligosiloxano o un polisiloxano.

En particular, son conocidos compuestos de siloxano que contienen una función 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula 4) siguiente:



en que el grupo (A) representa la parte de silicona de la fórmula (4),

- designando R, que puede ser idéntico o diferente, un radical alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado y opcionalmente halogenado o insaturado, un radical arilo C₆-C₁₂, un radical alcoxilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo -OSi(CH₃)₃;

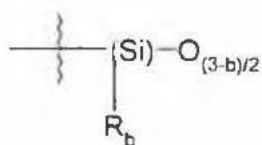
-siendo a a un entero entre 0 y 2 inclusive; y en que el grupo (D) representa un grupo de fórmula 1(a):

- siendo n un entero entre 0 y 3 inclusive;

- eligiéndose T, que puede ser idéntico o diferente, de radicales alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos, preferiblemente cloro, y radicales alcoxilo C₁-C₄ lineales o ramificados;

- representando R₁ hidrógeno o un radical metilo.

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

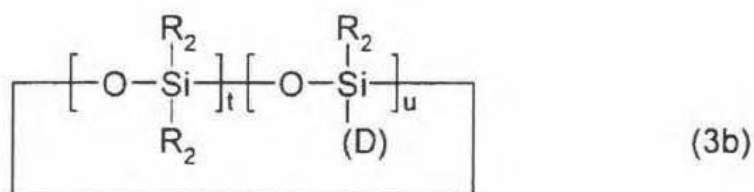
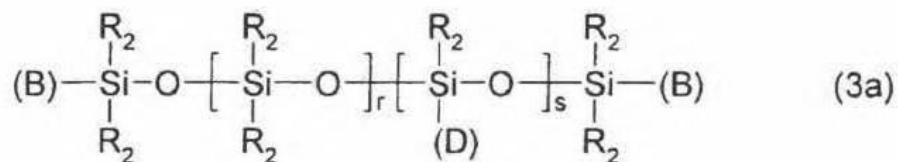


en que,

- R tiene el mismo significado que en la fórmula (3);

- $b = 1, 2 \text{ o } 3$.

Preferiblemente, los compuestos de fórmula (4) se representan por las fórmulas (3a) o (3b) siguientes:



5

en que:

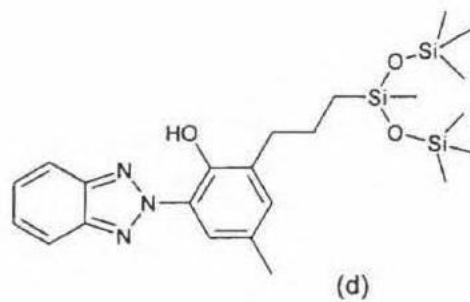
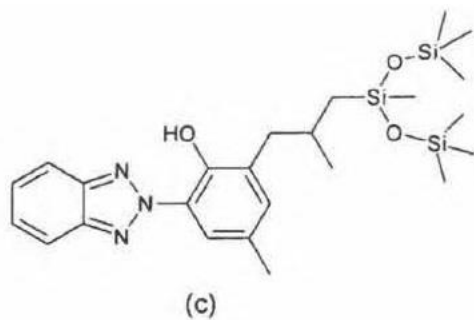
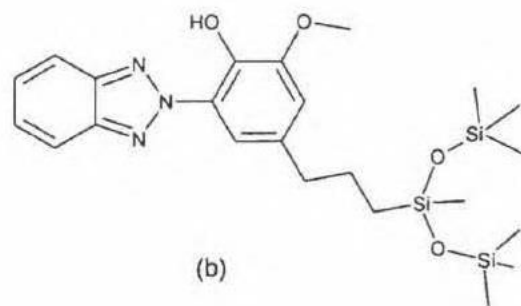
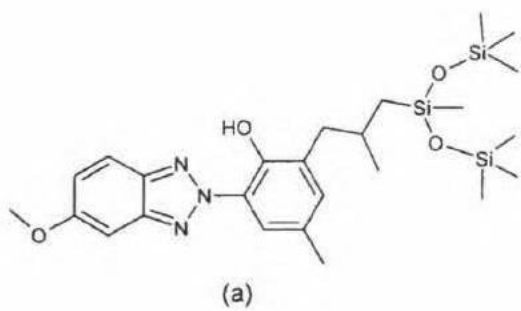
- 10 - (D) corresponde a la fórmula (1a) como se define anteriormente,
- R_2 , que puede ser idéntico o diferente, se elige de radicales alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo y trimetilsililoxilo o el radical hidroxilo,
- 15 - (8), que puede ser idéntico o diferente, se elige de los radicales R_2 y el grupo (D).
- r es un entero entre 0 y 200 inclusive,
- s es un entero en el intervalo de 0 a 50 y, si $s = 0$, al menos uno de los dos símbolos (8) designa (O),
- 20 - u es un entero en el intervalo de 1 a 10,
- t es un entero en el intervalo de 0 a 10, entendiéndose que $t + u$ es mayor o igual a 3.
- 25

Los diorganosiloxanos lineales o cíclicos de fórmulas (3a) o (3b) son oligómeros o polímeros aleatorios en que R_2 es preferiblemente un radical metilo.

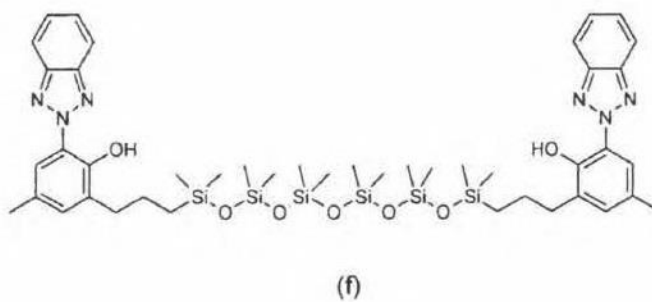
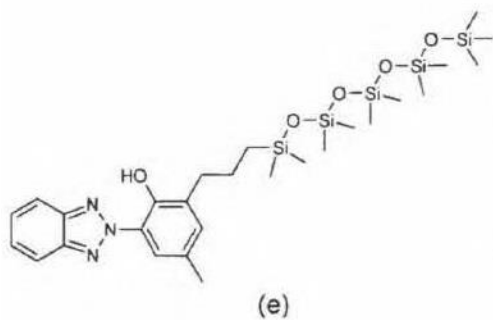
Se prefieren particularmente diorganosiloxanos lineales de fórmula (3a).

30

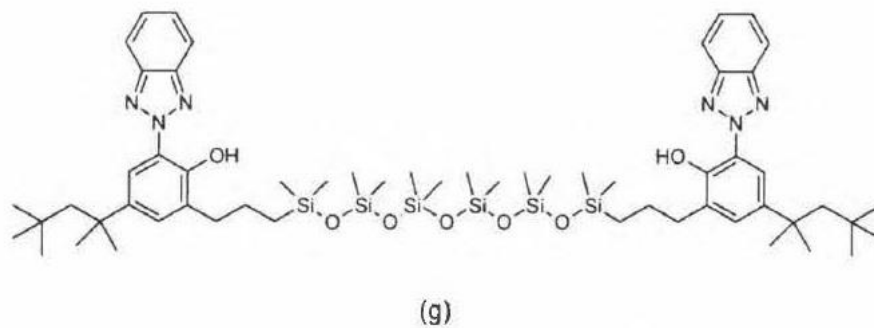
Se hará mención, como ejemplos de compuestos de fórmula (3) que son particularmente preferidos, a los compuestos de fórmulas (a) a (h) siguientes:

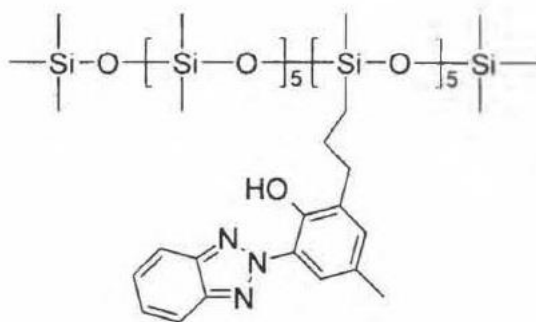


5



10



(h) derivado aleatorio $r = s = 5$

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

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

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

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

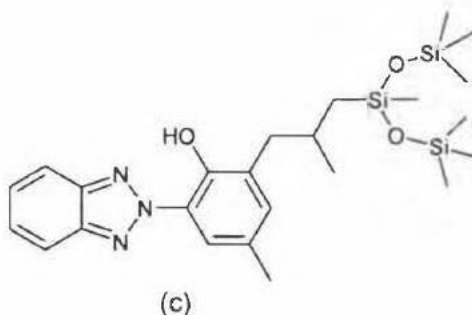
(e)= 2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-[3-(undecametilpentasiloxanil)propil]fenol

(f)= 2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-[3-(11-{3-[3-(2*H*-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

(g)= 2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-il)-6-[3-(11-{3-[3-(2*H*-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.

Son aún más particularmente preferidos los derivados de fórmula (3a) en que $r = 0$, $s = 1$ y R_2 y (B) son metilo.

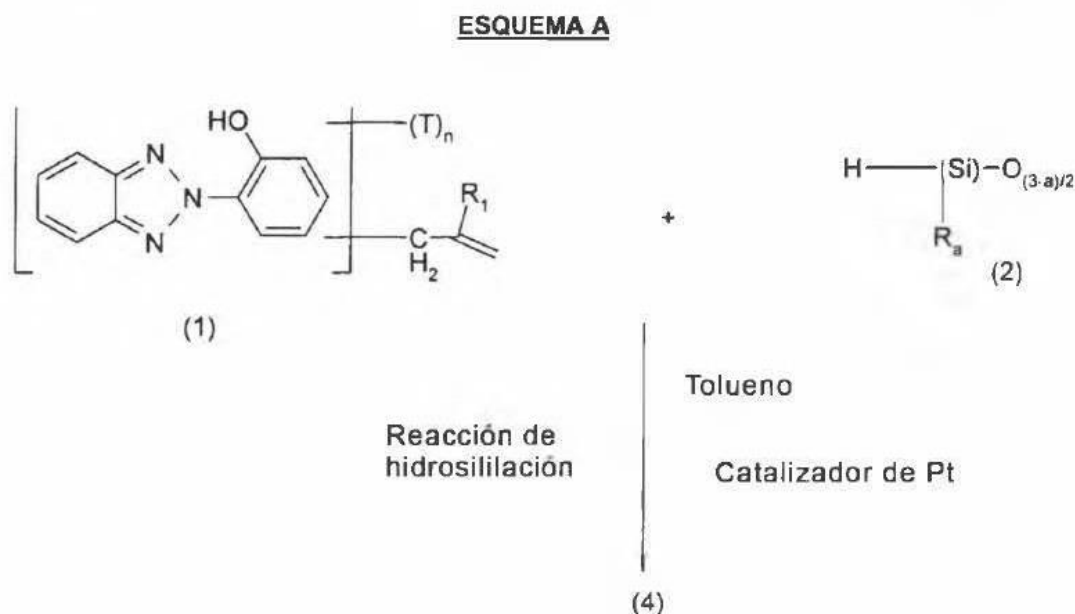
Aún más preferiblemente, es conocido el compuesto drometrisol trisiloxano (nombre CTFA), correspondiente a la siguiente fórmula:



producto fabricado por la compañía Rhodia con el nombre comercial Silatrizole.

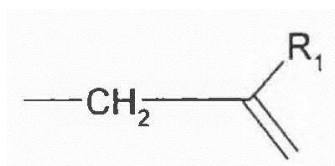
Estos compuestos y sus síntesis se han descrito en las patentes US 4.316.033, US 4.373.060, EP 0.388.218, US 5.089.250, EP 0.354.145, EP 0.708.108, EP 0.711.779 y la solicitud de patente WO 94/06404.

- 5 Los compuestos de siloxano que contienen una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, y especialmente aquellos de fórmula (4), se obtienen, según estos documentos, mediante reacción de hidrosililación de un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol (especialmente aquel de fórmula (1) definida anteriormente) con un siloxano que contiene una función SiH (especialmente de la fórmula (2) definida a continuación) en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado (en particular tolueno) y según el esquema de reacción A siguiente:



- 15 en la fórmula (1), T, n y R₁ tienen el mismo significado que en la fórmula anterior (1a) y, en la fórmula (2), R y a tienen el mismo significado que en la fórmula anterior (3).

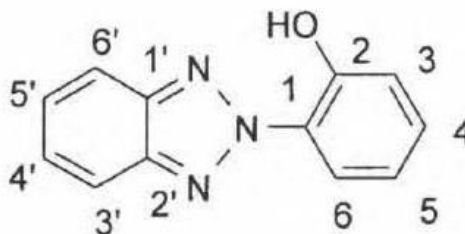
- 20 Como se desprende de la fórmula (1a) dada anteriormente, el enlazamiento de la unidad de cadena:



- 25 con la unidad de 2-hidroxifenilbenzotriazol, que asegura por tanto el enlazamiento de dicha unidad de 2-hidroxifenilbenzotriazol con el átomo de silicio de la cadena de silicona, tiene lugar exclusivamente en posición 3 (núcleo aromático portador de la función hidroxilo) o en posición 5 (cuando la posición 3 contiene un radical T).

De forma similar, el enlazamiento de la unidad sustituyente T puede tener lugar en todas las demás posiciones disponibles en el 2-hidroxifenilbenzotriazol. Sin embargo, preferiblemente este enlazamiento tiene lugar en la posición 3, 4, 4', 5 y/o 6.

5



10 Los compuestos de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol, productos de partida en la síntesis de los agentes de filtro de siloxano que contienen una función 2-hidroxifenilbenzotriazol, son conocidos *per se* y se han descrito sus síntesis en las patentes FR 1.325.404, US 4.316.033, US 4.328.346, US 4.373.060, GB 2.077.280, EP 0.392.883, EP 0.708.108, EP 0.711.779 y US 2009/0.270.632.

15 En la patente FR 1.325.404, se obtienen los compuestos de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol mediante una transposición de Claisen de un compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol según las siguientes condiciones operativas: sin disolvente o como alternativa con dimetilanilina o polímeros específicos como disolventes (tereftalato de polietilenglicol comercial) a 180-220°C y recristalización en alcohol. Los
20 rendimientos globales para este procedimiento son insatisfactorios.

En las patentes US 4.316.033, US 4.373.060 y GB 2.077.280, se obtienen los compuestos de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol a través de un procedimiento sintético que comprende dos etapas químicas. En una primera etapa, se efectúa la alquilación de
25 un compuesto de 2-hidroxi-5-alquilfenilbenzotriazol con un haluro de alquenilo en presencia de una base (por ejemplo carbonato de potasio o metóxido de sodio) y con acetona, dietilcetona o 2-butanona como disolvente. Se calienta el producto resultante de esta alquilación a 200°C bajo atmosfera de nitrógeno durante 1 hora y 30 minutos dando, después de recristalización con una mezcla de metanol/cloroformo, el correspondiente
30 derivado de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol. El rendimiento global para las dos etapas (44%) de este procedimiento es insatisfactorio.

En la patente EP 0.392.883, se obtienen también los derivados de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol a través de un procedimiento sintético en dos etapas
35 químicas. En la primera etapa, se hace reaccionar un haluro de alquenilo con un compuesto de 2-hidroxifenil-5-alquilbenzotriazol en presencia de una base (un hidróxido o carbonato de metal alcalino o metal alcalinotérreo, o una amida, alcóxido o hidruro de metal alcalino) en un disolvente tal como agua o un disolvente orgánico tal como un alcohol, dioxano, dimetilsulfóxido o dimetilformamida, a una temperatura entre
40 temperatura ambiente y el punto de ebullición del disolvente. Se efectúa la transposición de Claisen en el producto resultante de la primera etapa calentando a al menos 170°C aproximadamente, opcionalmente en presencia de un disolvente. El rendimiento global de las dos etapas de este procedimiento no es enteramente satisfactorio.

En la solicitud de patente US 2009/0.270.632, se obtienen también los compuestos de 2-hidroxi-5-alkenilfenilbenzotriazol a través de un procedimiento sintético que comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) se mezclan conjuntamente un compuesto de 2-hidroxi-5-alkenilfenilbenzotriazol, una base (carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, trietilamina o tricaprililamina) y tamices moleculares (silicato de calcio y aluminio de 3 Å y 5 Å) en un primer disolvente (*N,N*-dialquilanilina que contiene de 1 a 3 átomos de carbono) y 3-cloro-2-alkenilpropileno disuelto en un segundo
10 disolvente (una alquilcetona que contiene de 1 a 5 átomos de carbono); siendo la relación de derivado de benzotriazol a base entre 1/0,1 y 1/1;

(b) se mezclan conjuntamente en el reactor las diversas soluciones;

- 15 (c) se inertiza el reactor con nitrógeno;

(d) se calienta la mezcla de reacción a una temperatura de reacción de entre 70 y 190°C;

(e) se filtra la mezcla resultante;

- 20 (f) se recrystaliza el producto (con disolventes halogenados, *N,N*-dimetilformamida, alcohol no aromático o halogenobenceno). Aunque los rendimientos globales para los ejemplos dados están entre 72 y 86%, sigue existiendo la necesidad de mejorar este rendimiento. Además, los disolventes *N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dialquilanilina y las aminas trietilamina y tricaprililamina usados en este procedimiento son productos que son
25 conocidos por sus efectos tóxicos y su impacto ambiental.

30 Sigue existiendo la necesidad de encontrar un procedimiento para preparar un compuesto de 2-hidroxifenilalkenilbenzotriazol con un rendimiento global mejor, sin los inconvenientes encontrados en los procedimientos de la técnica anterior.

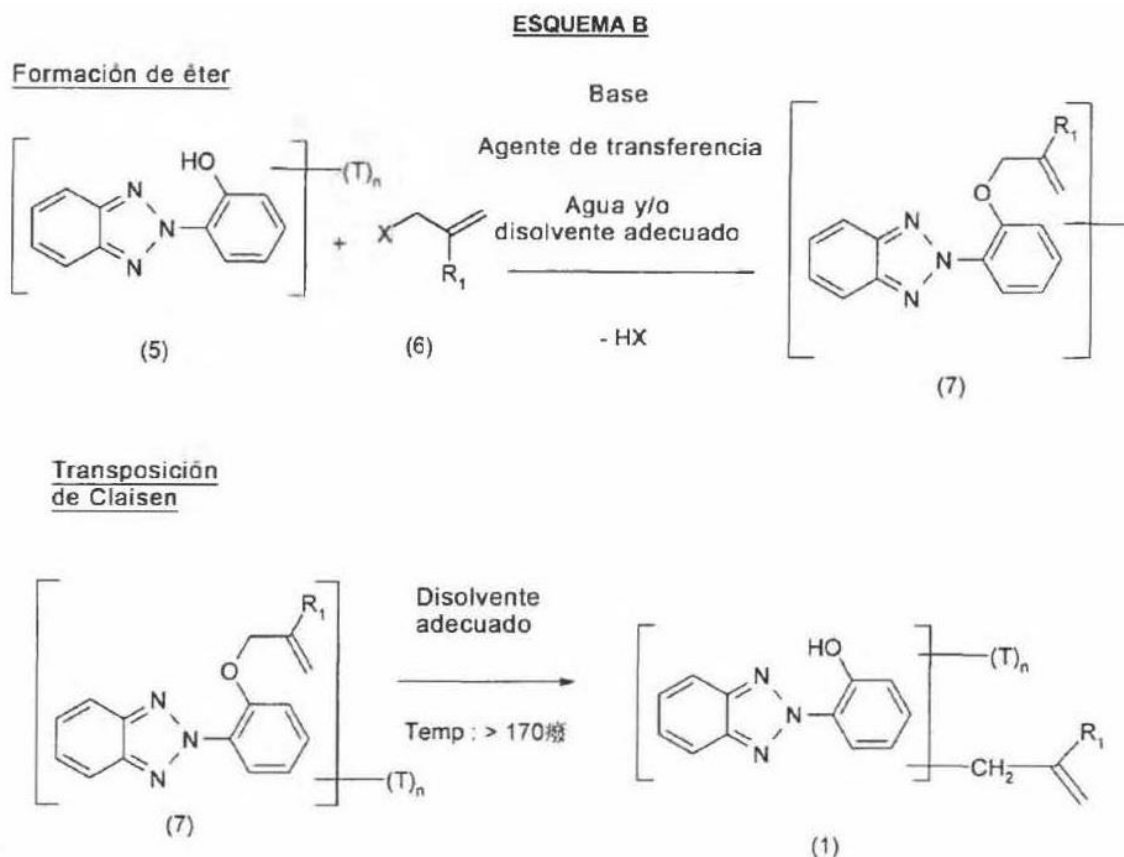
La solicitante ha descubierto, sorprendentemente, que este objetivo puede conseguirse con un procedimiento para preparar un compuesto de 2-hidroxifenilalkenilbenzotriazol, caracterizado porque comprende al menos las dos etapas químicas siguientes:

- 35 1) se efectúa una esterificación en un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol en agua y/o al menos un disolvente orgánico adecuado haciendo reaccionar un haluro de alkenilo en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y de al menos una base, para obtener el correspondiente compuesto de 2-O-alkenilfenilbenzotriazol;
40 2) se efectúa una transposición de Claisen del compuesto de 2-O-alkenilfenilbenzotriazol así obtenido calentando la mezcla de reacción a una temperatura superior a 170°C con al menos un disolvente orgánico adecuado.

45

50

Este procedimiento puede representarse por el Esquema B siguiente:



5 Dicho procedimiento hace por tanto posible conseguir rendimientos globales mayores de un 80% y niveles de pureza mayores de un 99% sin los inconvenientes mencionados anteriormente. Además, este procedimiento tiene la ventaja de poder efectuarse en un solo reactor (un recipiente).

10 Este descubrimiento forma la base de la presente invención.

La presente invención se refiere por tanto a un procedimiento para preparar un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol, caracterizado porque comprende al menos las dos etapas químicas siguientes:

15

1) se efectúa una eterificación en un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol en agua y/o al menos un disolvente orgánico adecuado haciendo reaccionar un haluro de alqueno en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y al menos una base, para obtener el correspondiente compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol de fórmula (7);

20

2) se efectúa una transposición de Claisen del compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol así obtenido calentando la mezcla de reacción a una temperatura superior a 170°C con al menos un disolvente orgánico adecuado.

25

La primera etapa química del procedimiento según la invención es una eterificación estándar entre un haluro de alqueno de fórmula (6) y un derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de fórmula (5).

La segunda etapa química del procedimiento según la invención implica una transposición de Claisen en que el grupo alqueniléter migra desde el oxígeno al carbono orto (o para) del grupo hidroxilo en las condiciones descritas por Tarbell ("Organic Reactions", vol. 2, John Wiley, Nueva York, 1944, página 1) calentando el compuesto de fórmula (7) a al menos 170°C aproximadamente.

Para la etapa de eterificación, las temperaturas de la mezcla de reacción son preferiblemente entre 20 y 150°C, y más particularmente entre 60 y 90°C.

Para la etapa de transposición de Claisen, las temperaturas de la mezcla de reacción son preferiblemente de entre 170 y 250°C, y más particularmente de entre 200 y 220°C.

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

i) se efectúa una eterificación en un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol en agua y/o al menos otro disolvente orgánico adecuado haciendo reaccionar un haluro de alqueno en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y al menos una base, para obtener el correspondiente compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol de fórmula (7);

ii) se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se diluye el medio de reacción preferiblemente con agua y/o dicho disolvente o disolventes orgánicos adecuados;

iii) se efectúa la retirada total del agua del medio de reacción;

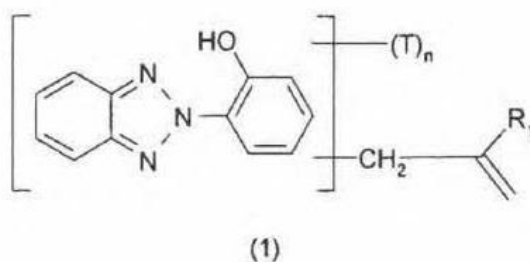
iv) se efectúa una transposición de Claisen del compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol obtenido en la etapa i) calentando la mezcla de reacción a una temperatura mayor de 170°C en presencia de al menos un disolvente orgánico adecuado;

v) se elimina el disolvente o disolventes;

vi) se efectúa la recristalización en presencia de al menos un disolvente de recristalización.

Preferencialmente, se efectuará el procedimiento de la invención en un solo reactor.

La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento para preparar un compuesto de 2-hidroxialquenilfenilbenzotriazol de la fórmula (1) siguiente:



en que

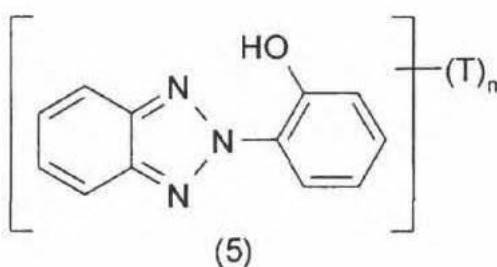
- n es un entero entre 0 y 3 inclusive;

5 - T, que puede ser idéntico o diferente, se elige de radicales C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos y radicales alcoxilo C₁-C₄ lineales o ramificados;

- R₁ representa hidrógeno o un radical metilo,

10 caracterizado porque comprende al menos las dos etapas químicas siguientes:

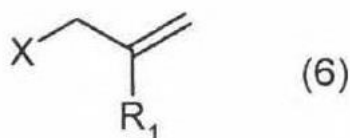
1) se efectúa una eterificación en un compuesto de la fórmula (5) siguiente:



15

en que los radicales T y n tienen los mismos significados indicados en la fórmula (1) en agua y/o al menos un disolvente organice adecuado haciendo reaccionar, en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y al menos una base, un haluro de alqueno de la fórmula (6) siguiente:

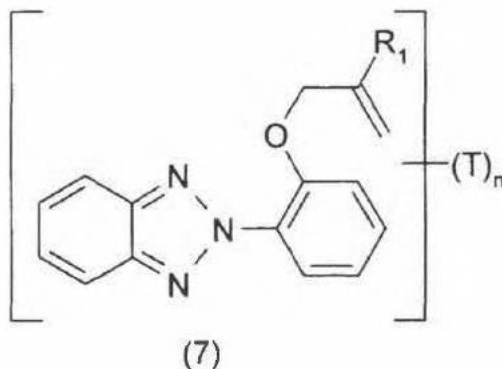
20



en que X designa un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o cloro, y R₁ designa hidrogeno o metilo, estando introducido dicho haluro mediante adición al medio de reacción;

25

2) se efectúa una transposición de Claisen en el compuesto as1 obtenido de la fórmula (7) siguiente:



30

en que T, n y R₁ tienen los mismos significados indicados en la fórmula (1) calentando la mezcla de reacción a una temperatura mayor de 170°C en presencia de al menos un disolvente orgánico adecuado.

5 Según una forma preferencial, el disolvente o disolventes orgánicos que pueden usarse en la etapa de eterificación, opcionalmente en la etapa ii) de enfriamiento del medio de reacción y en la etapa de transposición de Claisen, son inmiscibles con agua y tienen un punto de ebullición mayor de 200°C, preferiblemente entre 200 y 270°C, y más preferencialmente entre 200 y 220°C.

10 El termino "disolvente inmiscible con agua" significa cualquier disolvente que forma con agua una mezcla heterogénea con dos fases separadas.

15 Entre los disolventes organicos inmiscibles con agua con un punto de ebullición mayor de 200°C, puede hacerse mención a: alcohol bencílico (punto de ebullición: 205°C), dietilenglicolmonobutiléter (punto de ebullición: 224-228°C), difeniléter (punto de ebullición: 258°C), tetralina (punto de ebullición: 206-208°C), metilnaftaleno (punto de ebullición: 244°C) y mezcla de bifenil/difeniléter (punto de ebullición: 257°C). Se preferirá más particularmente el alcohol bencílico.

20 Entre los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de fórmula (5) que pueden usarse como material de partida en el procedimiento de la invención, puede hacerse mención a los siguientes compuestos: 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol. Se preferirá 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol.

30 Entre los haluros de alqueno que pueden usarse en el procedimiento de la invención, puede hacerse mención a los siguientes compuestos: 1-cloro-2-propeno (cloruro de alilo), 1-bromo-2-propeno (bromuro de alilo), 1-cloro-2-metil-2-propeno (cloruro de metalilo) y 1-bromo-2-metil-2-propeno (bromuro de metalilo), a una relación que puede oscilar preferiblemente de 1,05 a 1,7 equivalentes respecto al 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida.

35 Se preferirá cloruro de metalilo. La relación preferencial estará entre 1,3 y 1,5 equivalentes respecto al compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida.

40 La concentración del derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida en el medio de reacción de la etapa de eterificación oscila preferiblemente de 5 a 80% en peso y preferencialmente de 20 a 50% en peso respecto al peso total del medio de reacción de la etapa de eterificación.

45 Entre los agentes de transferencia de fase que pueden usarse en el procedimiento de la invención, puede hacerse mención a los siguientes compuestos: haluros de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio y catalizadores preformados entre tributilamina y haluros de alqueno. Estarán preferiblemente presentes en una relación que oscila de 3 a 15% en moles respecto al derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida.

50 Se preferirán bromuro de tetrabutilamonio y el catalizador preformado entre tributilamina y cloruro de metalilo. Se usarán a una relación preferencial de entre 3 y 6% en moles respecto al 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida.

Entre las bases que pueden usarse en el procedimiento de la invención, puede hacerse mención a los siguientes compuestos: bases de metal alcalino tales como bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Se usa preferiblemente a una relación que oscila preferiblemente de 0,7 a 1,5 equivalentes respecto al 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida de fórmula (5). Se preferirá bicarbonato de potasio, a una relación preferencial de 1,0 a 1,2 equivalentes respecto a 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida.

Entre los disolventes de recristalización, puede hacerse mención a isopropanol, metanol, etanol y alcohol bencílico o mezclas de los mismos. Se preferirá alcohol isopropílico.

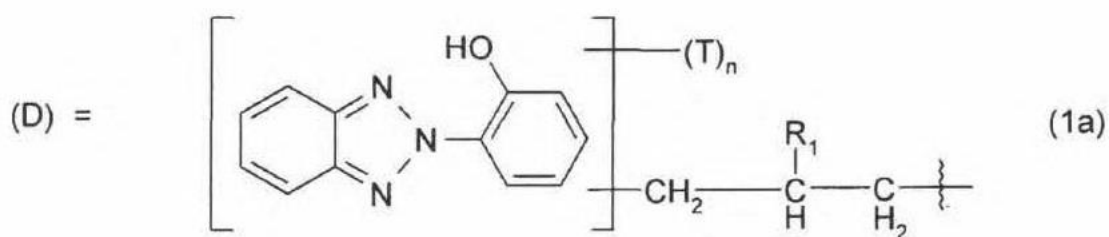
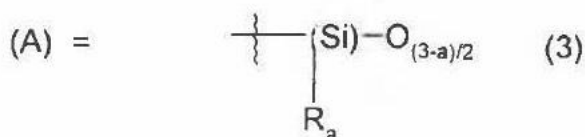
Otro objeto de la invención se refiere por tanto a un procedimiento para preparar un compuesto de siloxano que contiene una función benzotriazol, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

(a) se prepara un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol según el procedimiento descrito anteriormente;

(b) se efectúa una reacción de hidrosililación en dicho compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol en presencia de un catalizador y un disolvente adecuado con un siloxano que contiene una función SiH.

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto de siloxano que contiene una función benzotriazol de la fórmula (4) siguiente:

(A)-(D) (4)



en que el grupo (A) representa la parte de silicona de la fórmula (3):

- designando R, que puede ser idéntico o diferente, un radical alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado y opcionalmente halogenado o insaturado, un radical arilo C₆-C₁₂, un radical alcoxilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo -OSi(CH₃)₃;

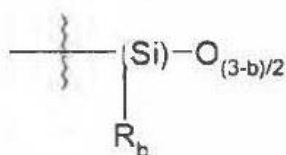
- a es un entero entre 0 y 2 inclusive; y en que el grupo (D) representa un grupo de fórmula (1a):

- siendo n un entero entre 0 y 3 inclusive;

- eligiéndose T, que puede ser Idéntico o diferente, de radicales alquilo C₁-C₆ lineales o ramificados, halógenos y radicales alcóxido C₁-C₄ lineales o ramificados;

- representando R₁ hidrógeno o un radical metilo.

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



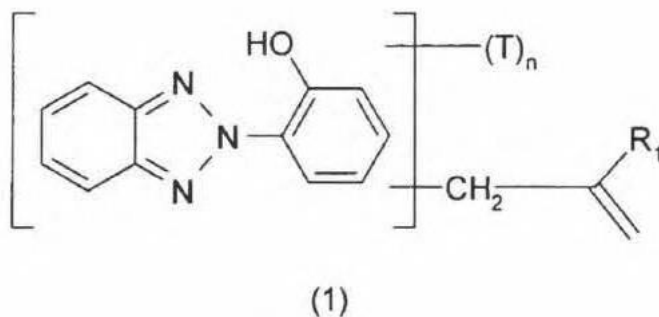
en que,

- R tiene el mismo significado que en la fórmula (3):

- $b = 1, 2 \text{ o } 3$.

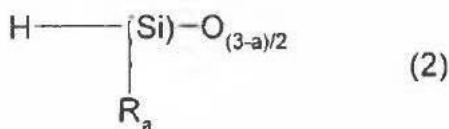
caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

(a) se prepara un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol de la fórmula (1) siguiente:



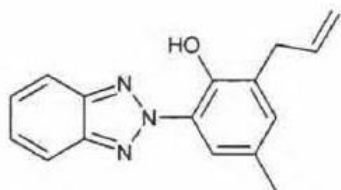
en que R_1 , T y n tienen el mismo significado que en la fórmula (1a), según el procedimiento como se define anteriormente;

(b) se efectúa una reacción de hidrosililación en dicho compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol de fórmula (1) con un siloxano que contiene una función SiH de la fórmula (2) siguiente:

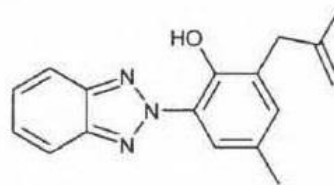


en que R y a tienen el mismo significado que en la fórmula (3), en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado.

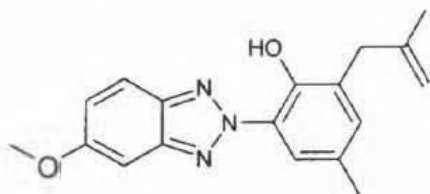
Entre los derivados de 2-hidroxifenilbenzotriazol de fórmula (1) que pueden usarse como producto de partida en el procedimiento de la invención, puede hacerse mención a los siguientes derivados de fórmulas (i) a (m):



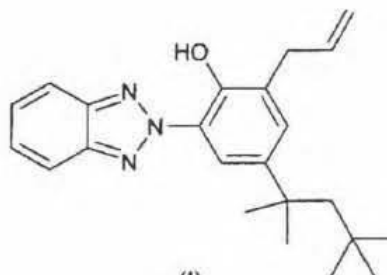
(i)



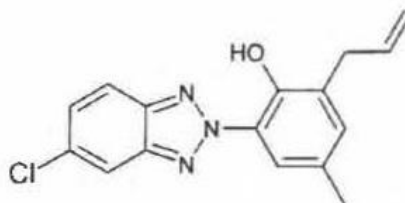
(j)



(k)



(l)



(m)

(i) = 6-alil-2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol

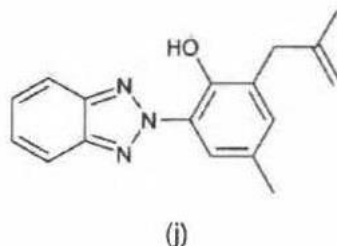
(j) = 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol;

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

(l) = 6-alil-2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-(terc-octil)fenol

(m) = 2-(5-cloro-2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-(6-alil)fenol.

Aún más preferiblemente, se hará uso del compuesto 2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-*li*)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol de la fórmula U) siguiente:



5

El siloxano de fórmula (2) que puede usarse según la invención se elige preferencialmente de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, dietoxi(metil)silano y 1,1,1,5,5,5-hexametil-3-[(trimetilsilil)oxi]trisiloxano. Se preferirá 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano.

10

La concentración del siloxano de fórmula (2) en el medio de reacción que contiene el compuesto de 2-hidroxialquenilfenilbenzotriazol de fórmula (1) puede oscilar entre 30 y 90% y preferencialmente de 40 a 70%.

15

El siloxano de fórmula (2) usado se dispone a una relación de 1,0 a 1,5 equivalentes respecto al derivado de 2-hidroxifenilbenzotriazol de fórmula (1), y más preferencialmente de 1,0 a 1,1 equivalentes.

20

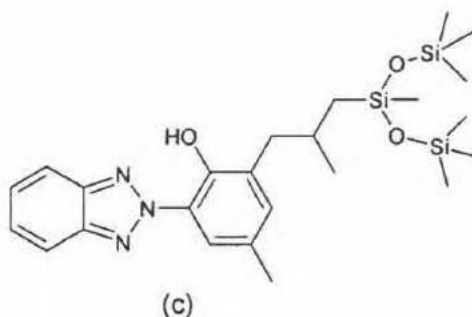
Se describen completamente en la bibliografía los catalizadores usados para efectuar la reacción de hidrosililación en los compuestos de 2-hidroxialquenilbenzotriazol con los siloxanos que contienen una función SiH; puede hacerse mención en particular a los complejos de platino y un producto organice descritos en las patentes US 3.159.601, US 3.159.602, US 3.220.972, EP 0.057.459, EP 10.188.978 y EP 0.190.530 y a los complejos de platino y vinilorganopolisiloxanos descritos en las patentes US 3.419.593, US 3.377.432, US 3.715.334 y US 3.814.730 (catalizador Karstedt).

25

El disolvente usado para la hidrosililación es preferiblemente tolueno.

30

Mas particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar el compuesto drometrizol trisiloxano correspondiente a la siguiente fórmula:



que comprende al menos las siguientes etapas:

35

(a) se prepara el compuesto 2-(2*H*-1,2,3-benzotriazol-2-*il*)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol según el procedimiento como se define anteriormente;

(b) se efectúa una reacción de hidrosililación en dicho compuesto con el siloxano que contiene una función SiH: 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado. Se darán ahora ejemplos concretos, pero en modo alguno limitantes, que ilustran la invención.

5

EJEMPLO 1: Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol en una mezcla bifásica de agua/alcohol bencílico:

Se carga 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol (2 g; 8,9 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno en un reactor con carbonato de potasio (1,83 g; 13,1 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (143,1 mg; 0,44 mmol) y 10 ml de una mezcla de agua/alcohol bencílico (4/1). Se calienta el medio a 80-85°C y se añade gota a gota cloruro de metalilo (1,212 g; 13,4 mmol). Después de la adición, se calienta el medio a 80-85°C. Después de 17 horas, se enfría el medio y se dejan separar las fases por sedimentación. Se lava la fase orgánica con agua (dos veces 2 ml). Se retira el agua por destilación y se usa directamente la solución de alcohol bencílico en la reacción a 200°C. Después de la reacción, se evapora el disolvente y se recoge el producto bruto a 80°C en 4,5 ml de isopropanol. Se enfría entonces el medio a una temperatura de entre 0 y 10°C. Se separa por filtración el sólido y se lava con isopropanol frío. Después de secar a vacío, se obtienen 2 g de cristales blancos (81% de rendimiento y 99,5% de pureza).

EJEMPLO 2: Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol en alcohol bencílico solo:

Se carga 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol (2 g; 8,9 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno en un reactor con carbonato de potasio (1,83 g; 13,1 mmol), bromuro de tetrabutilamonio (114,5 mg; 0,35 mmol) y 8 ml de alcohol bencílico. Se calienta el medio a 80-85°C y se añade gota a gota cloruro de metalilo (1,212 g; 13,4 mmol). Después de la adición, se mantiene el medio a 80-85°C. Después de 18 horas, se enfría el medio y se diluye con 2 ml de agua. Se separa la fase acuosa y se lava la fase orgánica con agua (dos veces 1 ml). Se retira el agua por destilación y se usa directamente la solución de alcohol bencílico en la reacción a 200°C. Después de la reacción, se separa por evaporación el disolvente y se recoge el producto bruto a 80°C en 4,5 ml de isopropanol. Se enfría entonces el medio a una temperatura de entre 0 y 10°C. Se separa por filtración el sólido y se lava con isopropanol frío. Después de secar a vacío, se obtienen 2,1 g de cristales blancos (83% de rendimiento y 99,5% de pureza).

EJEMPLO 3: Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol en alcohol bencílico solo:

Se carga 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol (45 g; 0,1997 mol) en atmósfera de nitrógeno en un reactor con carbonato de potasio (30,33 g; 0,2171 mol) y 45 ml de alcohol bencílico. Se calienta el medio a 80-85°C. Se vierte en el medio una solución de catalizador preparada previamente mezclando con agitación tributilamina (9,25 g; 49,9 mmol) y cloruro de metalilo (36,16 g; 0,3994 mol). Después de la adición, se enfría el medio a 80-85°C durante 19 horas. Después de la reacción, se enfría el medio y se diluye con agua (45 ml). Se lava la fase orgánica con agua (dos veces 45 ml). Después de la separación de las fases por sedimentación, se concentra el medio a vacío para retirar el agua. Se rediluye el medio con 15 ml de alcohol bencílico y se calienta entonces a 200-206°C. Después de la reacción, se enfría el medio y se concentra a vacío. Se añaden entonces 103 ml de isopropanol a 80°C. Se enfría entonces el medio a una temperatura

de entre 0 y 10°C. Se separa por filtración el sólido y se lava con isopropanol. Después de secar a vacío, se obtienen 46,3 g de cristales blancos (83% de rendimiento y 99,5% de pureza).

5 **EJEMPLO 4: Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol en una mezcla bifásica de tetralina/agua:**

Se carga 2-(2-hidrox-5-metilfenil)benzotriazol (15 g; 65,6 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno en un reactor con carbonato de potasio (10,11 g; 72,4 mmol), cloruro de tetrabutilamonio (0,91 g; 3,28 mmol) y 45 ml de mezcla de agua/tetralina (2/1). Se calienta el medio a 80-85°C y se añade gota a gota cloruro de metalilo (10,25 g; 0,112 mol). Después de la adición, se calienta el medio a 80-85°C. Después de 26 horas, se enfría el medio y se separan las fases por sedimentación. Se lava la fase orgánica con 35 ml de agua. Después de la separación de las fases por sedimentación, se concentra el medio a vacío para retirar el agua. Se rediluye el medio con 12 ml de tetralina y se calienta entonces a 200-206°C. Se enfría el medio y se concentra a vacío. Se añaden entonces 30 ml de isopropanol a 80°C. Se enfría entonces el medio a una temperatura entre 0 y 10°C. Se separa por filtración el sólido y se lava con isopropanol. Después de secar a vacío, se obtienen 15,8 g de cristales blancos (85% de rendimiento y 99,7% de pureza).

EJEMPLO 5: Preparación de 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol en agua y difeniléter:

Se introducen 2-(2-hidrox-5-metilfenil)benzotriazol (45 g; 0,1997 mol), carbonato de potasio (30,40 g; 0,22 mol), cloruro de tributilamonio (2,77 g; 10 mmol) y 90 ml de agua en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno. Se calienta el medio a 80-85°C. A continuación, se añade gota a gota cloruro de metalilo (23,79 g; 0,26 mol). Después de la adición, se mantiene el medio a 80-85°C hasta que se completa la conversión. Después de la reacción, se enfría el medio y se diluye con una mezcla de difeniléter/agua (1/1) (90 ml). Se separan las fases del medio mediante sedimentación y se lava la fase orgánica con agua (100 ml). Se separa la fase acuosa y se dispone la fase orgánica a vacío para retirar el agua. Se rediluye el medio en 20 ml de disolvente y se calienta a 200-206°C. Después de la reacción, se enfría el medio y se retira el disolvente por destilación. Se añaden entonces 104 g de isopropanol a 80°C y se enfría entonces el medio a entre 0 y 10°C. Se separa por filtración el precipitado y se lava con isopropanol (dos veces 11,3 ml). Se seca el producto a vacío y se obtienen 51,2 g (92,5% de rendimiento) de cristales blancos con una pureza del 99,8%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol, **caracterizado** porque comprende al menos las dos siguientes etapas químicas:

1) se efectúa una eterificación en un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol en agua y/o al menos un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C haciendo reaccionar un haluro de alquenilo en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y al menos una base para obtener el correspondiente compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol;

2) se efectúa una transposición de Claisen del compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol así obtenido calentando la mezcla de reacción a una temperatura superior a 170°C con al menos un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

i) se efectúa una eterificación de un compuesto de 2-hidroxifenilbenzotriazol en agua y/o al menos un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C haciendo reaccionar un haluro de alquenilo en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y al menos una base para obtener el correspondiente compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol;

ii) se enfría la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se diluye el medio de reacción preferiblemente con agua y/o dicho disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C;

iii) se efectúa la retirada total del medio de reacción:

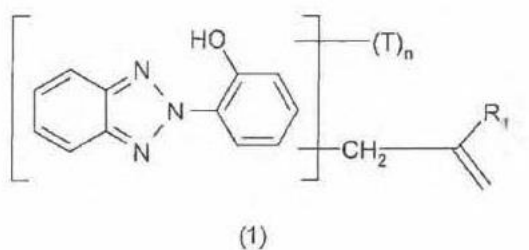
iv) se efectúa una transposición de Claisen en el compuesto de 2-O-alquenilfenilbenzotriazol obtenido en la etapa i) calentando la mezcla de reacción a una temperatura mayor de 170°C en presencia de al menos un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C;

v) se elimina el disolvente o disolventes:

vi) se efectúa la recristalización en presencia de al menos un disolvente de recristalización.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque se efectúa en un solo reactor.

4. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se prepara un compuesto de 2-hidroxifenilalquenilbenzotriazol de la fórmula (1) siguiente:



en que

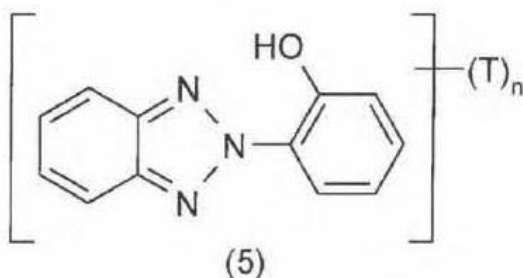
- n es un entero entre 0 y 3 inclusive;

- T, que puede ser idéntico o diferente, se elige de radicales alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos, preferiblemente bromo o cloro, y radicales alcoxilo C₁-C₄ lineales o ramificados;

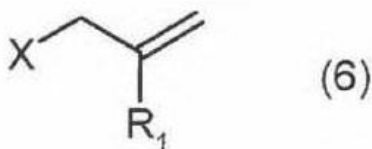
- R₁ representa hidrógeno o un radical metilo,

y porque dicho procedimiento comprende al menos las dos siguientes etapas químicas:

1) se efectúa una eterificación de un compuesto de la fórmula (5) siguiente:

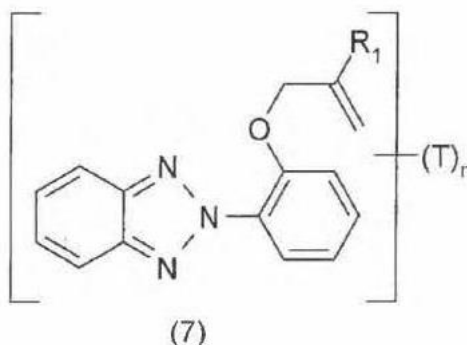


en que los radicales T y n tienen los mismos significados indicados en la fórmula (1), en agua y/o al menos un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C haciendo reaccionar, en presencia de al menos un agente de transferencia de fase y al menos una base, un haluro de alqueno de la fórmula (6) siguiente:



en que X designa un átomo de halógeno, preferiblemente bromo o cloro, y R₁ designa hidrógeno o metilo,

2) se efectúa una transposición de Claisen del compuesto así obtenido de la fórmula (7) siguiente:



en que T, n y R₁ tienen los mismos significados indicados en la fórmula (1) calentando la mezcla de reacción a una temperatura mayor de 170°C en presencia de al menos un disolvente orgánico con un punto de ebullición mayor de 200°C.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en que el disolvente o disolventes orgánicos usados en la etapa de transposición de Claisen y opcionalmente en la etapa de eterificación i) de la reivindicación 2 son inmiscibles con agua y tienen un punto de ebullición mayor de 200°C, preferiblemente entre 200 y 270°C, y más preferencialmente entre 200 y 220°C.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que:

- en la etapa de eterificación, la temperatura de la mezcla de reacción está entre 20 y 150°C, y más particularmente entre 60 y 90°C,

- en la etapa de transposición de Claisen, la temperatura de la mezcla de reacción está entre 170 y 250°C y más particularmente entre 200 y 220°C.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que el compuesto de partida de 2-hidroxifenilbenzotriazol se elige de 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-*terc*-octifenil)benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol y más preferencialmente 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el haluro de alqueno se elige de 1-cloro-2-propeno (cloruro de alilo), 1-bromo-2-propeno (bromuro de alilo), 1-cloro-2-metil-2-propeno (cloruro de metalilo) y 1-bromo-2-metil-2-propeno (bromuro de metalilo) y más preferencialmente cloruro de metalilo.

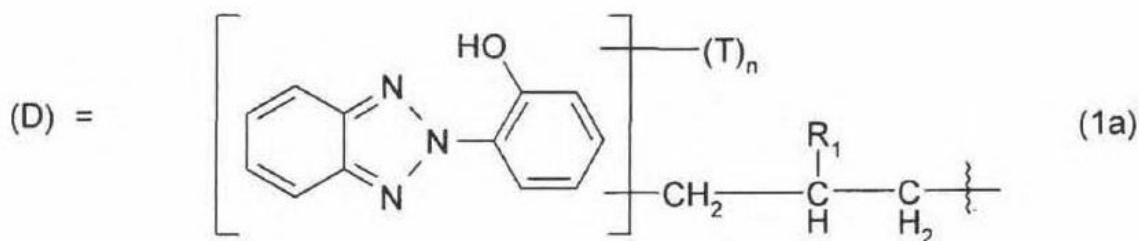
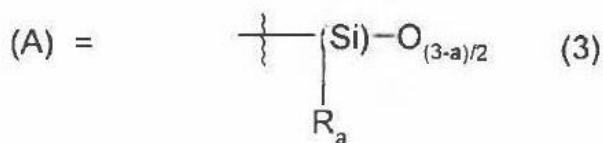
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que en la etapa de eterificación:

- el haluro de alqueno está presente a una relación que puede oscilar de 1,05 a 1,7 equivalentes respecto al 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida,

- la concentración del compuesto de partida de 2-hidroxifenilbenzotriazol en el medio de reacción oscila de 5 a 80% en peso, y preferencialmente de 20 a 50% en peso, respecto al peso total del medio de reacción.

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que el agente o agentes de transferencia de fase se eligen de haluros de tetrabutilamonio, hidrogenosulfato de tetrabutilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio y catalizadores preformados entre tributilamina y haluros de alqueno, y más particularmente se eligen de bromuro de tetrabutilamonio y el catalizador preformado entre tributilamina y cloruro de metalilo.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en que el agente o agentes de transferencia de fase están presentes a una relación que oscila de 3 a 15% en moles respecto al compuesto de partida de 2-hidroxifenilbenzotriazol.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que la base se elige de bases de metal alcalinotérreo y preferiblemente de bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y más particularmente carbonato de potasio.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que la base está presente a una relación que oscila de 0,7 a 1,5 equivalentes respecto al 2-hidroxifenilbenzotriazol de partida.
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en que el disolvente o disolventes orgánicos usados en la etapa de eterificación, etapa ii) de la reivindicación 2 y etapa de transposición de Claisen se eligen de alcohol bencílico, dietilenglicolmonobutílder, difeniléter, tetralina, metilnaftaleno y la mezcla de bifenil/difeniléter, y más particularmente alcohol bencílico.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en que el disolvente o disolventes de recristalización se eligen de isopropanol, metanol, etanol y alcohol bencílico o mezclas de los mismos, y más particularmente alcohol isopropílico.
16. Procedimiento para preparar un compuesto de siloxano que contiene una función benzotriazol, **caracterizado** porque comprende al menos las siguientes etapas:
- (a) se prepara un compuesto de 2-hidroxialquenoilfenilbenzotriazol según el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15;
- (b) se efectúa una reacción de hidrosililación en dicho compuesto de 2-hidroxialquenoilfenilbenzotriazol así obtenido en presencia de un catalizador y un disolvente adecuado con un siloxano que contiene una función SiH.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se prepara un compuesto de siloxano que contiene una función 2-hidroxifenilbenzotriazol de la fórmula (4) siguiente:

(A)-(D) (4)



en que el grupo (A) representa la parte de silicona de la fórmula (3):

- designando R, que puede ser idéntico o diferente, un radical alquilo C₁-C₃₀ lineal o ramificado y opcionalmente halogenado o insaturado, un radical arilo C₆-C₁₂, un radical alcoxilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado o un grupo -OSi(CH₃)₃;

- a es un entero entre 0 y 2 inclusive;

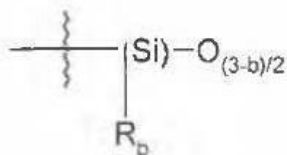
y en que el grupo (D) representa un grupo de fórmula (1a):

- siendo n un entero entre 0 y 3 inclusive;

- eligiéndose T, que puede ser idéntico o diferente, de radicales alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados, halógenos y radicales alcoxilo C₁-C₄ lineales o ramificados;

-representando R₁ hidrógeno o un radical metilo;

además de las unidades de fórmula (A), el compuesto de siloxano puede comprender unidades de fórmula:



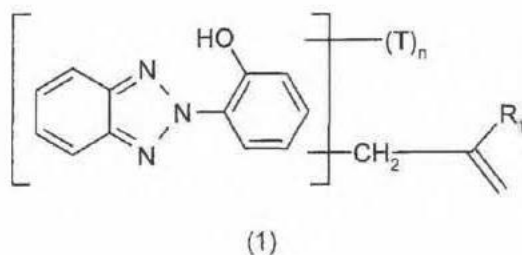
en que:

- R tiene el mismo significado que en la fórmula (3);

- b = 1,2 o 3,

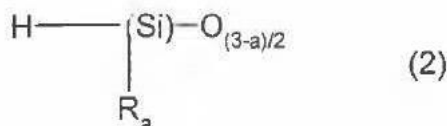
y porque dicho procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

(a) se prepara un compuesto de 2-hidroxialquenilfenilbenzotriazol de fórmula (1):



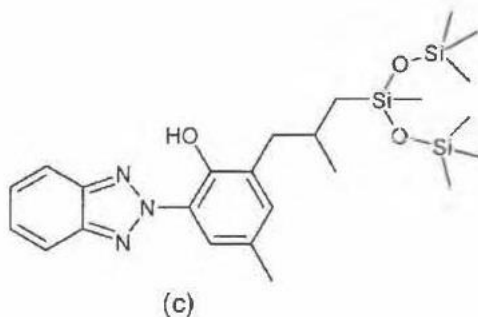
5 en que R_1 , T y n tienen el mismo significado que en la fórmula (1a), según el procedimiento como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15;

(b) se efectúa una reacción de hidrosililación en dicho compuesto de fórmula (1) con un siloxano que contiene una función SiH de la fórmula (2) siguiente:



en que R y a tienen el mismo significado que en la fórmula (3), en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque se prepara el compuesto drometrizol trisiloxano, correspondiente a la siguiente fórmula:



y porque dicho procedimiento comprende al menos las siguientes etapas:

(a) se prepara el compuesto 2-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilprop-2-enil)fenol según el procedimiento como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 15;

(b) se efectúa una reacción de hidrosililación en dicho compuesto con el siloxano que contiene una función SiH: 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxano, en presencia de un catalizador adecuado y un disolvente adecuado.