



15 JUN

355439

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE COMPUESTOS FILTRANTES DE LA LUZ SOLAR", a favor de AKTIEBOLAGET BOFORS, de nacionalidad sueca, domiciliada en BOFORS (Suecia). Con prioridad de la solicitud de patente sueca No. 8432/67, presentada el 15 de junio 1.967.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de invención se refiere a unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, mediante los cuales se pretende conseguir una mayor protección contra los rayos ultravioletas. Los compuestos

- 5. filtrantes de la luz solar de este tipo, han sido dotados anteriormente de sustancias que absorben los rayos ultravioletas, llamados "absorbedores de ultravioletas". Sin embargo, estos absorbedores de ultravioletas, contienen usualmente grupos funcionales que pueden causar irritación de la piel o alergias en
- 10. las personas sensibles a ello. El riesgo de tales complicaciones es particularmente grande en los casos en que la piel ha sido ya sensibilizada por la exposición al sol. Se ha sugerido incorporar a estos absorbedores de ultravioletas que irritan la piel, sustancias indiferentes, pero este procedimiento no se ha



- demostrado práctico, puesto que los absorbedores de ultravioletas han sufrido extracción de la base de unguento o de los otros componentes durante la preparación o a causa de las secreciones de la piel y de este modo han llegado todavía a establecer contacto con la piel. En muchos casos, la adición de absorbedores de ultravioletas ha representado también problemas, tales como cristalización, floculación y otros problemas de estabilidad. En casos normales es suficiente que el compuesto filtrante de la luz solar absorba rayos ultravioletas con longitudes de onda de menos de 3.500 Angstroms, pero para personas especialmente sensibles, por ejemplo en los casos de albinismo, se ha demostrado que es deseable dar protección asimismo contra la luz de longitudes de onda hasta 5.000 Angstroms. Esto representa que se desea absorción de luz que se encuentra en la porción baja del espectro visible y para conseguir esto, los absorbedores de ultravioletas, se han combinado con agentes colorantes que cumplen los requerimientos antedichos de absorción. Sin embargo, un compuesto filtrante de rayos solares dotado de tal combinación, tiene una coloración propia poco deseable.

De acuerdo con la presente invención, se ha hecho posible eliminar todos los inconvenientes antedichos, consiguiendo un filtrante de la luz solar que no cause ninguna forma de irritación de la piel debida al componente absorbedor de rayos ultravioletas y en el que no haya posibilidad de que las sustancias irritantes de la piel puedan sufrir extracción. Además, por medio de los compuestos filtrantes de luz solar conseguidos mediante la presente Patente, se han eliminado los problemas de estabilidad anteriormente conocidos y finalmente, se ha hecho posible conseguir un compuesto filtrante de la luz solar con una absorción de hasta 5.000 Angstroms, sin tener color



propio sustancialmente molesto.

- Según los presentes perfeccionamientos, el compuesto filtrante de luz solar se caracteriza por contener partículas de polímeros que están compuestas, por lo menos en parte,
5. de monómeros absorbentes de rayos ultravioletas. Estos monómeros absorbentes de ultravioletas pueden consistir en una parte que puede ser polimerizada, que puede consistir en ácidos no saturados tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotónico, o ácido itacónico, así como una parte absorbente de
 10. ultravioletas que queda unida de modo apropiado al ácido a través por ejemplo de un éster, éter o un elemento unitivo de amidas, y que puede consistir, por ejemplo en difenoles o polifenoles, hidroxibenzofenonas, salicilatos, aminofenoles o derivados del benzo-triazol. El monómero absorbente de ultravioletas
 15. puede también tener una parte que puede ser polimerizada, la cual por ejemplo puede consistir de grupos vinilo o alilo y una parte absorbente de ultravioletas que puede consistir en un ácido aromático tal como el ácido p-aminobenzoico. Las partículas de polímero pueden prepararse por homopolimerización
 20. de un monómero absorbente de ultravioletas o por copolimerización entre uno o varios monómeros con absorción de ultravioletas, o con uno o varios monómeros con poca o ninguna absorción de ultravioletas. La polimerización puede llevarse a cabo posiblemente en dos fases y en la última de estas, solamente se usan
 25. monómeros con poca o ninguna absorción de ultravioletas y sin propiedades irritantes de la piel. El compuesto filtrante de rayos solares puede constituirse de modo que principalmente absorba luz con longitudes de onda por debajo de los 3.500 Angstroms o de modo que absorba luz con longitudes de onda por debajo de 5.000 Angstroms. Las partículas de polímero tienen de
 30. modo apropiado una forma por lo menos sustancialmente esférica,

15 JUN



5. con un diámetro que no exceda de 2,5 micras, particularmente no excediendo de una micra. El polímero puede hacerse particularmente por polimerización de emulsión. El compuesto filtrante de rayos solares puede hacerse en forma de polvo, unguento o linimento.

10. De acuerdo con la experiencia, el compuesto filtrante de rayos solares del tipo en cuestión debe aplicarse con un espesor de capa por lo menos de 10 micras. Las pruebas han mostrado que también con este grosor de capa, para conseguir protección satisfactoria, las partículas de polímero tienen que tener un diámetro máximo de 2,5 micras y preferentemente menos de una micra. Para producir tales partículas, se ha demostrado muy apropiada la polimerización de emulsión y de este modo ha sido posible conseguir partículas esféricas de tamaño uniforme y del tamaño deseado. Sin embargo, se ha visto que es posible utilizar partículas para constituir el compuesto filtrante de la luz solar, realizadas de modo diferente, por ejemplo, por polimerización globular, polimerización de precipitación, precipitación de una solución de polímero o al aplastar y someter a

15. moltura, bloques de polímeros.

20.

25. Con partículas de polímero de acuerdo con la presente invención, se ha mostrado posible conseguir una absorción de longitudes de onda hasta de 5.000 Angstroms, sin tener un sustancial color propio del compuesto, y la intensidad del color propio también se ha demostrado ser considerablemente menor que las composiciones de filtrado de rayos solares con la gama de absorción correspondiente, realizados en los tipos conocidos hasta la actualidad. La intensidad del color propio del compuesto filtrante de los rayos solares de acuerdo con la presente invención disminuye mientras el tamaño y las partículas aumenta

30. dentro de la escala de tamaños en cuestión y también disminuye

15 JUN 1955



con una diferencia creciente en lo que respecta el índice de refracción entre el polímero y la base de unguento.

Además de monómeros con propiedades absorbentes de ultravioletas, bien definidas, también se pueden utilizar po-

5. límeros con poca o ninguna absorción de ultravioletas y como ejemplos de este último tipo mencionado de polímeros se pueden mencionar los esteres alquílicos del ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico o ácido itacónico y vinil acetato eg tireno y vinil tolueno. Además, puede ser en algunos casos aconsejable utilizar monómeros de propiedades funcionales especiales. Así, por ejemplo, el ácido metacrílico, se puede incluir en el copolimerizado, por ejemplo para mejorar la estabilidad de la emulsión preparada. En muchos casos se ha demostrado ven-
10. tajoso utilizar una pequeña cantidad de monómeros que actúan como elementos puente, es decir, polímeros con dos o más enlaces dobles que pueden ser polimerizados, tal como alquil metacrilato y etilenglicol dimetacrilato. Por el uso de dichos monómeros, que proporcionan una unión de las cadenas de polímeros, ha sido
15. posible conseguir partículas de polímero que han conseguido un mayor grado de insolubilidad y de esta manera han resultado más
20. resistentes a la extracción.

- Se ha demostrado que en el procedimiento de polimerización, quedará siempre una cierta cantidad de monómeros que no han reaccionado en el polímero y cuando el monómero tiene propiedades tales que puede causar irritación de la piel, hay siempre el riesgo de que ocurra tal irritación si la polimerización, por cualquier motivo, no se ha llevado a cabo de modo suficientemente completo. Como precaución contra tal riesgo se ha visto que es apropiado dividir la polimerización en dos etapas y en
25. la última de estas, usar solamente monómeros sin propiedades de irritación de la piel, cuyos monómeros no tienen en este caso,
30.

15 JAN 1968
CINCO DE

usualmente, absorción de ultravioletas. Como monómeros del último tipo mencionado es apropiado utilizar monómeros con una baja toxicidad, por ejemplo metil metacrilato y etilenglicol dimetaacrilato.

5. El compuesto filtrante de la luz solar, una vez terminado, se puede preparar en formas diferentes y como ejemplo se puede mencionar la forma pulverulenta, unguento, aceite, linimento o pulverizable.

10. La invención se describirá a continuación con referencia a unos ejemplos adjuntos, los cuales muestran tanto la preparación de los monómeros absorbentes de ultravioletas, como la polimerización y la preparación final de diferentes compuestos filtrantes de la luz solar. La invención desde luego no queda limitada a los ejemplos mostrados, sino que puede variar dentro del campo contenido en el concepto de la invención definida por las reivindicaciones.

15. Ejemplo 1. Como ejemplo de un monómero absorbente de ultravioletas se puede mencionar el 2-hidroxi-4-(3-metracriloxi-2-hidroxi-propoxi)-benzofenona, cuya sustancia se llamará a continuación con la sigla HMHB. La preparación del HMHB se puede realizar del modo siguiente:

Se carga un matraz de 500 ml. dotado de un refrigerador de reflujo agitador, termómetro y camisa de calentamiento con:

		Gramos
25.	Glicidil metacrilato	78
	2,4-Dihidroxi benzofenona	107
	Nitrato amónico (catalizador)	1,5
	4-metil-2,6-butilfenol dterciario (inhibidor de polimerización)	0,4

30. La reacción tuvo lugar a 80°C. durante 7 horas. A continuación el producto de las reacciones se disolvió en 250 gramos de metil metacrilato. De esta manera se consiguió una solu-

15 JUN.



ción que contenía 42,5% de HMHB y 57,5% de metil metacrilato. Esta solución se empleó a continuación para otras pruebas de polimerización.

La formación del HMHB tiene lugar de acuerdo con la siguiente fórmula de reacción:

10.

15.

Ejemplo 2. Para la polimerización se pusieron los siguientes componentes en un matraz de vidrio de tres cuellos y tres litros de capacidad dotado de refrigerador de reflujo, agitador, termómetro y baño de agua.

		Gramos
20.	Agua (destilada)	1.200
	Polioxi etil ensorbitan monolaurato. Del tipo conocido como Tween 20	12
	Persulfato amónico	0,40
25.	Amoniaco al 25%	0,40
	Metil metacrilato	360
	HMHB	40

El HMHB se añadió en forma de 90 gramos de solución al 42,5% de metacrilato producido de acuerdo con el ejemplo 1.

30. De esta manera el contenido de HMHB se eleva al 10% contando con respecto a la cantidad total de monómeros.

La polimerización, que se llevó a cabo en atmósfera



15 JUN 1961

de nitrógeno, se realizó con reflujo, con lo que la temperatura de la reacción llegó a 83°C. que corresponde al punto de ebullición para el aceótropo metil metacrilato agua. Después de 55 minutos de reacción la temperatura se elevó espontáneamente a 90°C. y la mezcla de reacción se mantuvo a esta temperatura durante otros 60 minutos. La elevación espontánea de temperatura durante la reacción es debida al hecho de que la cantidad del aceótropo disminuye al avanzar la polimerización y como consecuencia de esto, la temperatura de la mezcla en reacción excede de el punto de abullición del aceótropo.

Después del enfriamiento, la emulsión conseguida se filtró a través de una red metálica fina. La emulsión demostró tener un contenido seco del 24% y un tamaño promedio de partículas de 0,6 micras.

Una parte de la emulsión producida se utilizó directamente para la preparación de un ungüento de protección contra el sol, mientras que otra parte se secó para conseguir una sustancia pulverulenta fina.

Ejemplo 3. Se preparó un compuesto para el filtrado de luz solar en forma de ungüento, por medio de una mezcla tal como sigue:

	Gramos
Partículas de polímero según el ejemplo 2	40
Vaselina	<u>60</u>
	100

A este ungüento se le dió la designación C-I.

Ejemplo 4. Se preparó un compuesto filtrante de la luz solar conforme al del ejemplo 3, pero con la diferencia, sin embargo, de que las partículas de polímero no contienen grupos químicos absorbentes ultravioletas. Para la preparación de estas partículas de polímeros, se utilizó exactamente el mismo proceso que el que se describe en el ejemplo 2, pero con la diferencia



sin embargo, de que no se utilizó cantidad alguna de HMHB, sino solamente 400 gramos de metil metacrilato. Este unguento fue designado como C-II.

5. La transmisión de luz de los dos unguentos preparados de acuerdo con el ejemplo 3 y 4 se midió con la ayuda de un espectrofotómetro con la designación Beckman DK-2. Cada uno de los unguentos fue aplicado a una lámina de celofán sin lacado, cada una de las cuales fue situada en la medición en un bastidor especial en el soporte del bulbo del espectrofotómetro. Los unguentos aplicados tenían un espesor de capa de 12 micras y la lámina de celofán sobre la cual se aplicaron era de 30 micras. Los resultados de las mediciones aparecen en el gráfico adjunto en el cual:

15. La curva A corresponde al unguento C-I
La curva B " " " C-II
La curva C " a vaselina pura
La curva D " a un film homogéneo de partículas utilizadas para la preparación del unguento C-II.

20. El film homogéneo de la curva D se preparó disolviendo partículas del tipo utilizado para la preparación del unguento C-II en cloroformo. Esta solución de cloroformo se aplicó a continuación a la lámina de 30 micras de grosor, de modo que después de la evaporación del cloroformo se consiguió un grosor de capa de 12 micras.

25. También en lo que respecta a la curva C, cuando se utilizó vaselina solamente, el espesor de la capa aplicada fue de 12 micras.

30. Se apreciará de la curva A que el unguento C-I tiene una transmisión de luz muy reducida para longitudes de onda por debajo de 3.800 Angstroms y una elevada transmisión dentro



de la parte visible del espectro. De este modo el unguento C-I proporciona las propiedades de absorción de rayos ultravioletas de acuerdo con la invención, tal como se deseaba.

5. La curva B muestra que el unguento C-II no tiene ninguna propiedad de porción de rayos ultravioletas a parte del efecto conseguido por la dispersión y reflexión de la luz, por las partículas comprendidas en el unguento.

10. La curva C muestra que la base del unguento por si sola no tiene ninguna propiedad de absorción de los rayos ultravioletas.

La curva D muestra que el polímero contenido en las partículas utilizadas en la preparación del unguento C-II no tiene propiedades de absorción de rayos ultravioletas.

15. Para resumir, puede establecerse que solamente las partículas de polímero utilizadas en el unguento C-I proporcionan las propiedades de absorción de rayos ultravioletas deseadas.

20. Tanto las curvas A como la B muestran transmisiones sustancialmente más bajas que D y C y esto es igualmente válido dentro de la parte visible del espectro. Esta transmisión inferior es debida al hecho de que las partículas de polímero de los ungüentos C-I y C-II proporcionan una cierta dispersión y reflexión de luz.

25. Ejemplo 5. Un compuesto filtrante de rayos solares en forma de un unguento anhidro fue preparado por la mezcla siguiente:

	Partículas de polímero de acuerdo	Gramos
	con el ejemplo 2	20
	Cera blanca	1
30.	Spermaceti	4
	Grasa de lana	4

15 JUN



Parafina líquida	25
Vaselina	<u>46</u>
	100

También esta composición muestra tener propiedades
5. absorbentes de rayos ultravioletas de acuerdo con la invención,
que eran las deseadas.

Ejemplo 6. Un compuesto filtrante de rayos solares
en forma de un unguento del tipo de agua en aceite se preparó
del modo siguiente:

10.	Emulsión con 24% de partículas de polímero de acuerdo con el ejemplo 2	Gramos 45
	Cetanol	4
	Monocoleato de sorbitan del tipo cono- cido como Span 80	4
15.	Monolaurato de polioxi etilen sorbi- tan del tipo conocido como Tween 20	2
	Aceite de cacahuetas	40
	Glicerol	4,7
20.	Metil ester del ácido p-hidroxi ben- zoico preservativo	0,1
	Propil ester del ácido p-hidroxi ben- zoico preservativo	<u>0,2</u>
		100

En las mediciones, se estableció que también este com-
25. puesto tiene las propiedades de absorción de rayos ultraviole-
tas de acuerdo con la invención, que son las deseadas.

Ejemplo 7. Para la polimerización del HMHB y metil
metacrilato, se cargaron los siguientes compuestos en un matraz
de vidrio de 2 litros y 3 cuellos dotado con refrigerador de re-
30. flujo, chimenea de goteo, agitador, termómetro y baño de agua.

Agua (destilada)	700,0 gramos
------------------	--------------

15 JUL



	Lauril sulfato sódico	6,3
	Eter del nonil fenol poliglicol con 9,5 EO del tipo conocido co- mo Berol EMU 09	12,6
5.	Persulfato potásico	3,0
	Pirosulfato sódico	<u>1,5</u>
		723,4

Para la prueba se utilizaron dos mezclas diferentes de monómeros de acuerdo con la tabla siguiente:

10.	Monómeros	Mezcla de monómeros	
		I	II
		Gramos	Gramos
	HMHB	21	
15.	Metil metacrilato	132	110
	Butil acrilato	120	
	Acido metacrilico	12	5
	Etilen glicol dimetacrilato	<u>15</u>	<u>6</u>
		300	121

20.

Se añadió HMHB a la mezcla de monómeros en forma de solución al 42,5% de metil metacrilato preparado como en el ejemplo 1. El monómero HMHB está comprendido solamente en la mezcla de monómero I y es el 5% contado sobre la cantidad total de monómeros. En ambas mezclas de monómeros existe un contenido del 5% de etilen glicol dimetacrilato, que funciona como un elemento puente. La verdadera polimerización tuvo lugar en atmósfera de gas nitrógeno y con la ayuda de un baño de agua se elevó la temperatura del agua destilada con los aditivos de la forma antes descrita, a 40°C. A continuación, la mezcla de monómeros I se sumergió en el interior del líquido ante-

30.



dicho durante 60 minutos. Por el calor de la reacción se elevó la temperatura, pero por medio del enfriamiento con agua se conservó la temperatura de la mezcla de reacción a 55°C. y esta temperatura se mantuvo durante 15 minutos después de que

5. la mezcla de monómeros I había sido sumergida. A continuación se sumergió la mezcla de monómeros II durante 30 minutos y la temperatura se mantuvo asimismo a 55°C. Se dejó entonces reaccionar la carga a 60°C, durante 30 minutos. Después del enfriamiento, el producto de reacción se filtró a través de una

10. rejilla metálica y se comprobó que la emulsión conseguida tenía un contenido seco de 38,1% y un tamaño promedio de las partículas de 0,5 micras.

Ejemplo 8. Un compuesto para el filtrado de rayos solares en forma de un unguento del tipo de agua en aceite se preparó por medio de una mezcla tal como sigue:

15.

	Emulsión que contiene 38,1% de partículas de polímero de acuerdo con el ejemplo 7	Gramos 45
	Aceite de cacahuates	45
20.	Eter de nonil fenol poliglicol con 6 EO del tipo conocido como Berol EMU 02	10
		<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/> 100

En las mediciones, asimismo este compuesto demostró

25. tener las propiedades de absorción de rayos ultravioletas de acuerdo con la invención, que eran las deseadas.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.

30. N O T A:

Se reivindica como objeto de esta Patente de invención:



1.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, caracterizados por la utilización de partículas de polímeros, compuestas en parte de monómeros absorbentes de rayos ultravioleta, una parte de los cuales puede ser polimerizada, comprendiendo ácidos no saturados tales como ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido crotonico o itacónico, así como otra parte absorbente de rayos ultravioleta que está unida al ácido por medio de un ester, eter o elemento unitivo de amidas y que comprende difenoles o polifenoles, o bien hidroxibenzenonas, salicilatos, aminofenoles o derivados del benzo-triazol.

2.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según la reivindicación 1, caracterizados porque el monómero absorbente de los rayos ultravioleta comprende una parte que puede ser polimerizada que consiste en grupos vinilo o alilo y una parte absorbente de los rayos ultravioleta que comprende un ester aromático tal como el ácido p-amino benzoico.

3.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque las partículas de polímero se preparan por homopolimerización de un monómero absorbente de rayos ultravioleta.

4.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados por la preparación de las partículas del polímero por copolimerización entre uno o varios monómeros absorbentes de rayos ultravioleta y uno o varios monómeros con poca o ninguna absorción de rayos ultravioleta.

5.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según la reivindicación

15 JUN. 1968



ción 4, caracterizados porque la polimerización se lleva a cabo en dos fases, en la última de las cuales se usan solamente monómeros que poseen poca o ninguna absorción de rayos ultravioleta y sin propiedades de irritación de la piel.

5. 6.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por efectuar la absorción de la luz de longitudes de onda inferiores a 3.500 Angstroms.

10. 7.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por efectuar principalmente la absorción de luz de longitudes de onda inferiores a 5.000 Angstroms.

15. 8.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque las partículas de polímero tienen por lo menos una forma sustancialmente esférica con un diámetro que no excede de 2,5 micras y particularmente, no superior de 1 micra.


20. 9.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque las partículas de polímero son preparadas mediante polimerización por emulsión.

25. 10.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de compuestos filtrantes de la luz solar, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por adoptar la forma de una sustancia pulverulenta, unguento o linimento.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de invención definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

30. 11.- "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE COMPUESTOS FILTRANTES DE LA LUZ SOLAR".

15 JUN. 1968

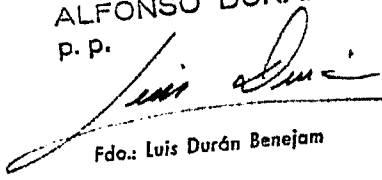


Consta la presente memoria de dieciseis hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, 15 JUN. 1968

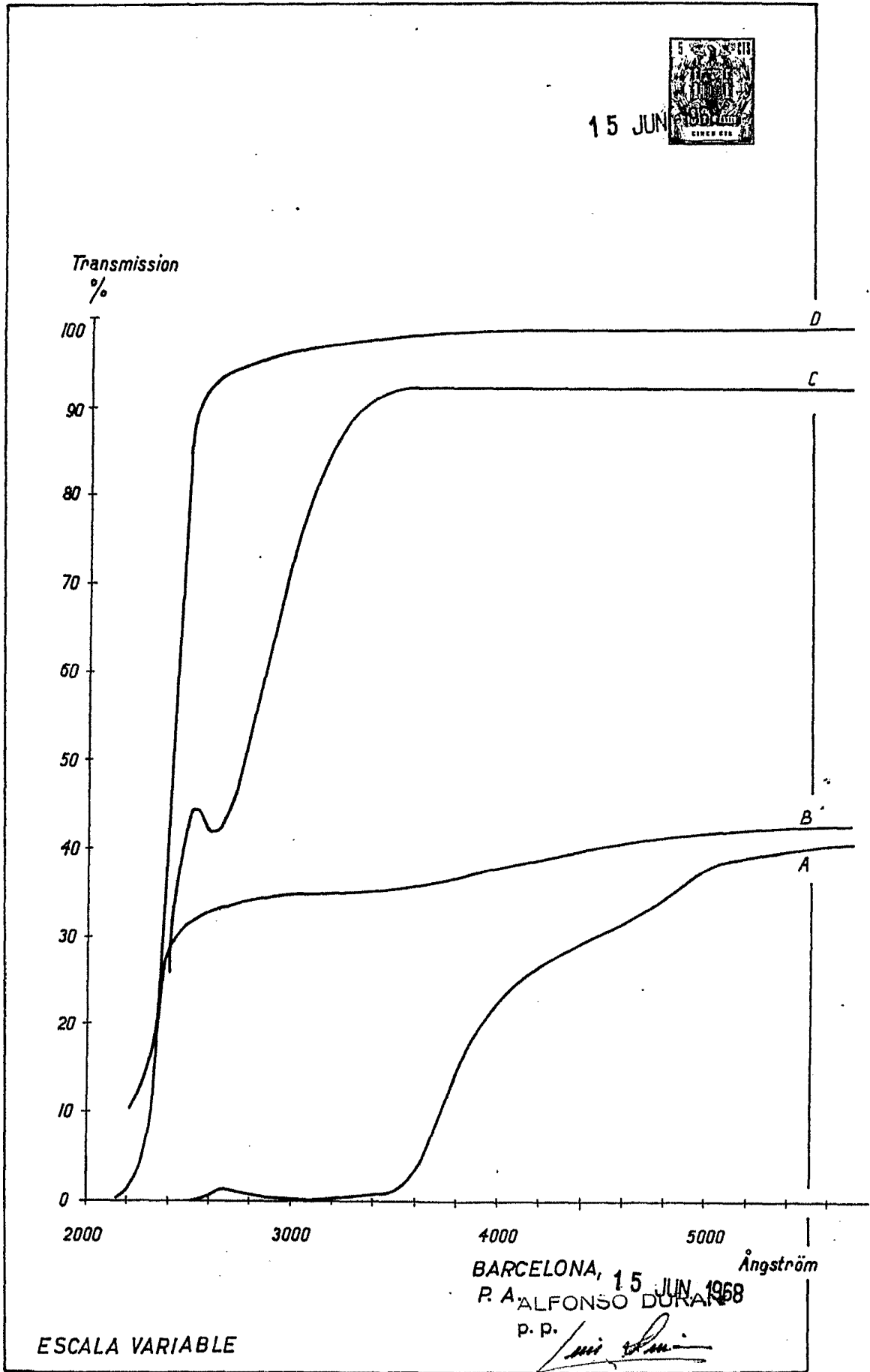
P.A. de AKTIEBOLAGET BOPORS,

ALFONSO DURAN
P. P.



Fdo.: Luis Durón Benejam

15 JUN



BARCELONA, 15 JUN 1968
 P. A. ALFONSO DURÁN
 p. p.

[Handwritten signature]

Fdo.: Luis Durán Benajam