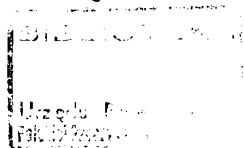


Warszawa, 10 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



A 011 23/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24559.

Kl. 30 i, 10.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Środek do zabezpieczania skóry ludzkiej od szkodliwych promieni widma.

Zgłoszono 28 marca 1934 r.

Udzielono 18 lutego 1937 r.

Pierwszeństwo: 31 marca 1933 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania ekranów zabezpieczających skórę ludzką, które usuwają promienie widma działające szkodliwie na skórę ludzką, nie wyłączają jednak działania promieni powodujących brunatnienie skóry, i których działanie ochronne, praktycznie biorąc, nie zależy od grubości ich warstwy.

Znane jest stosowanie ekranów ochronnych zawierających substancje pochłaniające promienie pozafioletkowe, w celu zabezpieczenia skóry ludzkiej od oparzeń słonecznych. W tym celu jako czynniki tworzące ekrany proponowano stosowanie np. fenoli albo naftoli, lecz substancje tego rodzaju powinny być stosowane w warstwach stosunkowo grubych lub nadmiernym stęże-

niu, aby mogły wywołać żądany efekt; usuwają one na ogół przez filtrowanie również te promienie widma, które powodują brunatnienie skóry i których usunięcie nie jest pożądane.

Obecnie wykryto, że można otrzymywać bardzo skuteczne filtry świetlne usuwające promienie widma działające szkodliwie na skórę ludzką, lecz nie usuwające promieni cennych powodujących brunatnienie skóry. Filtry te można wytwarzać przez rozpuszczanie w odpowiednim rozpuszczalniku, najlepiej w substancji organicznej tworzącej błonę, pochłaniającego ciała organicznego, praktycznie biorąc, bezbarwnego, rozpuszczalnego w tym rozpuszczalniku tworzącym błonę i wykazującego silną absorb-

cję promieni pozafioletkowych, którego stromy i jednocześnie znaczny spadek krzywej absorpcji przypada w zakresie fal o długości 310 — 380 m μ , najlepiej 320 — 350 m μ . Stromy a jednocześnie znaczny spadek krzywej pochłaniania należy rozumieć w sposób następujący. Intensywność pochłaniania roztworu określa się za pomocą współczynnika pochłaniania cząsteczkowego, który wyraża się następującym równaniem:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{I_0}{I}$$

W równaniu tym ε oznacza współczynnik pochłaniania cząsteczkowego, d — grubość warstwy czyli odległość między powierzchniami równoległymi przenikanyymi przez promienie padające na nie prostopadle, c — stężenie roztworu wyrażane przez

mol substancji rozpuszczonej
litr rozpuszczalnika,

J_0 — natężenie światła padającego i J — natężenie światła, które wychodzi z roztworu.

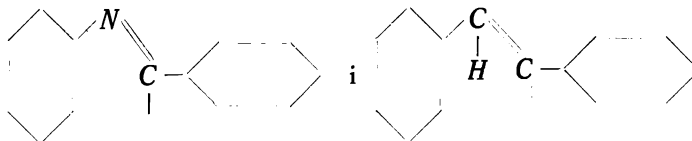
Współczynnik ε posiada wartość określoną w odniesieniu do każdej długości fali. Zależność między ε i długościami fal przedstawia się zwykle za pomocą krzywej, której odcięte stanowią długości fali, rzędne zaś — logarytmy zwyczajne ε (przy zasadzie 10). Krzywą tę nazywa się krzy-

wą logarytmiczną pochłaniania lub wprost krzywą pochłaniania.

Krzywa pochłaniania przebiega tak, iż w zakresie 10 m μ $\log \varepsilon$ wzrasta co najmniej o 1 posuwając się w kierunku co raz mniejszych długości fali i osiąga wartość co najmniej 3,2. Ten stromy i jednocześnie znaczny spadek krzywej pochłaniania rozdziela widmo padającego światła pozafioletkowego na światło niepochłonięte o większej długości fali i na światło pochłonięte o krótszej długości fali.

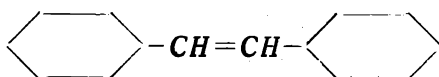
Za pomocą znanych sposobów optycznych (patrz np. Weigert „Optische Methoden der Chemie“, 1927, str. 182 i następne, str. 205 i następne, str. 223 i następne) można łatwo znaleźć związki, których krzywa pochłaniania cząsteczkowego wykazuje stromy i jednocześnie znaczny spadek w zakresie długości fal od 310 do 380 m μ , najkorzystniej w zakresie od 320 do 350 m μ . Substancje posiadające powyżej wspomniane właściwości optyczne pochłaniają całkowicie promienie widma wywołujące zaczerwienienie, nie usuwają natomiast promieni cennych powodujących brunatnienie skóry. Działanie ich, praktycznie biorąc, nie zależy od grubości warstwy stosowanej.

Substancjami, które posiadają te właściwości, są zwłaszcza ciała organiczne odpowiadające wzorowi ogólnemu $R - X = C - R$, w którym litera R oznacza rdzeń aromatyczny, litera zaś X — azot albo grupę metinową. Związki o tej budowie odpowiadają więc wzorom ogólnym:

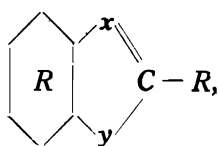


w których rdzenie fenylowe mogą być zastąpione rdzeniami naftylowymi albo podobnymi skondensowanymi rdzeniami aromatycznymi, przy czym wszystkie te rdze-

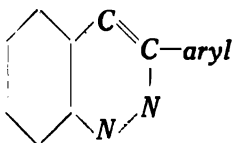
nie mogą zawierać najrozmaitsze podstawniki; substancją odpowiadającą powyższym wzorom jest np. stylben



którym można doskonale się posługiwać w wymienionych przypadkach. Jednakże w większości przypadków lepiej jest stosować związki, w których łańcuchy między rdzeniami aromatycznymi są częściami rdzenia, co. oznacza, że wszystkie substancje tego typu odpowiadają wzorowi ogólnemu:



w którym litera *R* oznacza rdzeń aromatyczny, litera *x* — azot albo ugrupowanie metinowe, litera zaś *y* oznacza człon wytworzony z jednej do dwóch takich grup jak metylen, etylen, tlen, siarka albo grupa imidowa. Jeżeli rdzeń wytworzony z członów łańcucha — $x = C - y$ —, zawiera sześć członów, jak np. w 2 - arylo - naftalenach, 3 - arylocynnolenach o wzorze:



2 - arylo - chinoksalinach, 2 - arylo - chinolinach, 3 - arylo - izochinolinach i 2 - arylo - chinazolinach, to rdzeń ten nie powinien być symetryczny, jak w trzech substancjach wymienionych na pierwszym miejscu, ponieważ skuteczność działania tych substancji w razie zastosowania ich do zamierzonych celów jest mniejsza, niż substancji o niesymetrycznej budowie rdzeniowej, jak np. 2 - fenylo - chinoliny. W większości przypadków lepiej jest stosować substancje, w których rdzeń wytworzony z łańcucha zawiera pięć członów, tak iż litera *y* oznacza człon jednoatomowy, jak tlen, siarkę, metylen albo grupę imidową;

zarówno substancje zbudowane symetrycznie, jak i substancje zbudowane niesymetrycznie, mają w tym przypadku prawie taką samą skuteczność działania, jak np. arylo - benzimidazole, arylo - benzotiazole, 2 - arylo - indole, 2 - arylo - indeny, 2 - arylo - tionaftaleny oraz 2 - arylo - kumarony. Zastąpienie wodoru w rdzeniach aromatycznych podstawnikami najrozmaitszymi, jak np. grupą alkylową, cykloalkylową, arylową, aralkylową, grupą wodorotlenową, aminową, alkyl- albo arylo - aminową, acylo - aminową, alkyl- lub arylo - eterową, chlorowcem, grupą nitrową, karboksylową (bądź w stanie wolnym, bądź też w postaci estru lub soli) sulfurylową, sulfonową (SO_3H) lub innymi rodnikami, nie zmienia znacznie charakteru tych substancji w zastosowaniu według wynalazku niniejszego. Jeżeli jedna użyta substancja nie daje równomiernie mocnej żądanej absorpcji, to można stosować kombinację dwóch lub większej liczby substancji, których absorpcja przypada w zakresie promieni, które należy usunąć.

Wynalazek niniejszy jest oparty na badaniach dotyczących wpływu długości fali promieni słonecznych na tworzenie się rumienia i pigmentu powodującego brunatnienie skóry. Wyniki tych badań są przedstawione na wykresie.

Na wykresie tym odcięte oznaczają w jednostkach przyjętych długości fal, rzędne zaś — intensywność tworzenia się rumienia i pigmentu. Krzywa *a* przedstawia zależność jaka istnieje między tworzeniem się rumienia a długością fali światła padającego na skórę; krzywa *b* przedstawia podobną zależność między tworzeniem się pigmentu a długością fali światła padającego na skórę. Nie wchodząc w szczegóły metody, za pomocą której ustalono przebieg powyższych krzywych, należy stwierdzić, iż krzywa *a* (tworzenie się rumienia) wykazuje maksimum przy 300 $m\mu$ i spada gwałtownie w miarę wzrostu długości fali. Krzy-

wa b (tworzenie się pigmentu) wykazuje również maksimum przy $300\text{ m}\mu$, lecz spada mniej gwałtownie w miarę wzrostu długości fali. Przy $325\text{ m}\mu$ tworzenie się rumienia jest stosunkowo małe, podczas gdy tworzenie się pigmentu, który powoduje brunatnienie skóry, jest stosunkowo intensywne. Wynika z powyższego, iż można uniknąć tworzenia się rumienia w znacznym stopniu nie przeszkadzając jednocześnie brunatnieniu skóry, skoro zastosuje się filtry pochłaniające gwałtownie wszystkie promienie świetlne, których długość fali jest krótsza niż $325\text{ m}\mu$, które jednak przepuszczają promienie o większej długości fali.

Maksimum lub maksima krzywych pochłaniania wobec tego nie wpływają na wynik, jaki zamierza się osiągnąć, to jest na zabezpieczanie skóry od działania promieni o krótkiej fali (które powodują zaczerwienienie skóry) bez unikania tworzenia się pigmentu, które jest wywoływane przede wszystkim promieniami o dłuższej fali. Wynik pożądaný osiąga się stosując substancje, których krzywa pochłaniania wykazuje spadek stromy i jednocześnie znaczny w zakresie między 310 a $380\text{ m}\mu$, najkorzystniej w zakresie od 320 do $350\text{ m}\mu$. Spadek ten wyraża się pewnym wzrostem logarytmu współczynnika pochłaniania cząsteczkowego i najmniejszą wartością, jaką może osiągnąć logarytm wspomnianego współczynnika.

Do absorpcji promieni wywołujących zapalenie skóry ludzkiej najlepiej jest stosować substancje, które wykazują wzrost krzywej absorpcji przy mniej więcej $325\text{ m}\mu$, np. w zakresie między 315 a $330\text{ m}\mu$, ponieważ przez zastosowanie tych substancji unika się powstawania stanu zapalnego, co nie przeszkadza brunatnieniu skóry. Poza tym substancje stosowane według wynalazku niniejszego są skuteczne w warstwach nadzwyczaj cienkich, które się wytwarza nacierając np. skórę roztworem tych

ciał lub masą podobną do maści, w przeciwieństwie do stosunkowo grubych warstw maści ochronnych stosowanych dotychczas. Substancje użyte do tych zastosowań powinny być, praktycznie biorąc bezbarwne i nie powinny być trujące, to znaczy nie powinny ani zatruwać, ani drażnić skóry lub miejsc skaleczonych.

Jako substancje tworzące błony i odpowiednie do użycia w postaci podłoży substancji powyżej opisanych można stosować jakiekolwiek substancje organiczne tworzące błonę, jak np. estry albo etery celulozy, żywice albo zestawienia tych substancji, które dobrze się znoszą z ciałami omawianymi i mogą być z nimi homogenizowane za pomocą rozpuszczalników stosowanych zwykle przy użyciu tych podłoży. Zwykle materiały podstawowe kremów albo maści do skóry stosuje się wtedy, gdy się chce osiągnąć zabezpieczenie skóry ludzkiej; tego rodzaju podłożami są np.: lanolina oczyszczona albo smalec, alkohole alifatyczne o dużym ciężarze cząsteczkowym, wazelina, olej parafinowy, oleje lub tłuszcze roślinne bądź same, bądź też w połączeniu ewentualnie z wodą lub z gliceryną. Te podłoża o konsystencji mniej lub bardziej podobnej do tłuszczu będą nazywane dla skrócenia w dalszym ciągu „podłożami tłuszczowymi”. W większości przypadków w preparatach wzmiankowanych wystarczy zawartość około $2 - 5\%$ wagowych substancji pochłaniających, lecz jeżeli ma się na celu zabezpieczenie przeciwko ekspozycji szczególnie silnej, jak np. na wysokościach 2000 m lub wyżej ponad poziomem morza, lub przeciwko działaniu promieni lamp rtęciowych, to zawartość tę można zwiększyć mniej więcej do 10% , a w celu doskonałego zabezpieczenia można stosować tlenki metali, jak np. tlenki cynku, glinu albo tytanu. W celu dostosowania preparatów do poszczególnych odcieni skóry można dodawać pigmentów barwnych, jak np. tlenków żelaza.

Według wynalazku niniejszego stosuje się tylko takie substancje, praktycznie biorąc, bezbarwne i wykazujące w wysokim stopniu zdolność absorpcji promieni pozafioletkowych, które ze związkami żelaza nie dają substancji barwnych lub nie tworzą osadów.

Poniżej podane przykłady wyjaśniają przedmiot wynalazku, lecz nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. 2,5 g soli sodowej kwasu fenylo - benzimidazolo - sulfonowego rozpuszcza się w 4 cm³ wody destylowanej, po czym dodaje się około 95 g jednorodnej mieszaniny składającej się z 10 części wagowych skrobi pszennej, 2 części wagowych sproszkowanej gumy tragantowej, 15 części wagowych wody, 5 części wagowych alkoholu etylowego i 100 części wagowych gliceryny. Jeżeli ten ciekły preparat rozsmaruje się na skórze warstwą o grubości około 0,03 mm, to otrzymuje się ciemne zabarwienie skóry bez wywołania bolesnego zaczerwienienia po ekspozycji na słońcu, które bez zastosowania tego preparatu powoduje przy tym samym czasie ekspozycji stan zapalny nadzwyczaj bolesny. Ten sam cenny wynik osiąga się, jeżeli nawet grubość warstwy ochronnej zmniejszy się do 0,01 mm albo zwiększy eksperymentalnie aż do 0,1 mm.

Omawiana sól sodowa wykazuje pochłanianie promieni o długości fali 300 m μ o $\log \epsilon =$ mniej więcej 2,42 i pochłanianie promieni o długości fali 316 m μ o $\log \epsilon =$ mniej więcej 4,30; w ten sposób więc logarytm współczynnika pochłaniania wzrósł w granicach 10 m μ mniej więcej o 1,88. Jeżeli to jest pożądane, można dodać mniej więcej 35 części wagowych tlenku tytanu do mniej więcej 100 części wagowych preparatu wyżej wymienionego.

Przykład II. 3 g 2 - (p - toluylo -) - benzimidazolu rozpuszcza się w 97 częściach wagowych bezwodnej lanoliny oczyszczonej. Działanie tego preparatu jest ta-

kie same, jak działanie preparatu opisanego w przykładzie I.

Ten benzimidazol wykazuje pochłanianie promieni o długości fali 330 m μ o $\log \epsilon =$ mniej więcej 2,43 i pochłanianie promieni o długości fali 320 m μ o $\log \epsilon =$ mniej więcej 4,17; czyli $\log \epsilon$ w granicach 10 m μ wzrósł mniej więcej o 1,74.

Przykład III. 2,5 g 2 - (- p - metoksy - fenylo -) - benzimidazolu rozpuszcza się w 97,5 g bezwodnej lanoliny oczyszczonej. Działanie tego preparatu jest takie same, jak preparatu opisanego w przykładzie II.

Ten benzimidazol wykazuje pochłanianie promieni o długości fali 334 m μ o $\log \epsilon =$ mniej więcej 2,30 i pochłanianie promieni o długości fali 324 m μ o $\log \epsilon =$ mniej więcej 4,18; czyli $\log \epsilon$ wzrósł w granicach 10 m μ mniej więcej o 1,88.

Zamiast benzimidazolów szczególnie skutecznych, wskazanych specjalnie w tym przykładzie i w przykładach poprzednich, można również stosować substancje następujące:

Stylben,

Nitryl - α - fenylo - cynamonowy,

Nitryl - α - fenylo - furfuroakrylowy,

2 - fenylo - indol,

2 - fenylo - benzimidazol,

2 - (- p - dwumetylo - amino - fenylo -) - benzimidazol,

2 - fenylo - benzoksazol,

2 - (- o - hydroksy - fenylo -) - benzoksazol,

kwas acetylo - dehydro - tio - toluidyno - jednosulfonowy,

2 - fenylo - chinolinę,

ester etylowy kwasu 2 - fenylo - chinolino - 4 - karboksylowego,

3 - fenylo - kumarynę,

2,3 - dwufenylo - chinoksalinę,

2 - acetylo - 3 - bromo - indazol,

N - acetylo - karbazol,

kwas α - karboksy - etylo - benzo - tetronowy,

2 - acetylo - amino - karbazol,

μ - metylo - naftoksazol,
kwas indazolo - 2 - octowy.

Gdy jeden ze związków powyżej wymienionych posiada minimum pochłaniania poniżej strefy, w której według wynalazku niniejszego pożądane jest maksimum pochłaniania, to związków tych można dodawać do innych substancji posiadających maksimum pochłaniania w zakresie, w którym związek wspomniany posiada minimum pochłaniania. Jeżeli pożądana jest absorpcja w zakresie długości fali poniżej 280 m μ , to łączy się prawie jednakowe części wagowe tiobenzimidoazolu i kwasu indazolo - 2 - octowego, gdyż kwas ten wykazuje największą absorpcję w zakresie długości fal poniżej 280 m μ . Tak samo stylben, który wykazuje najmniejszą absorpcję w zakresie długości fal około mniej więcej 240 m μ , może być połączony z prawie jednakową ilością α - fenylo - chinoliny, która wykazuje największą absorpcję w zakresie fal o długości około mniej więcej 240 m μ .

Zastrzeżenia patentowe.

1. Środek do zabezpieczania skóry ludzkiej od szkodliwych promieni widma, którego działanie jest, praktycznie biorąc,

niezależne od grubości jego warstwy, znamienny tym, że zawiera nieszkodliwe dla skóry substancje, które w stężeniu, praktycznie biorąc, potrzebnym do zabezpieczenia skóry wykazują w zakresie długości fal w granicach mniej więcej 310 i 380 m μ stromy i jednocześnie znaczny spadek krzywej absorpcji, a mianowicie taki, iż promienie o większej długości fali nie są pochłaniane prawie wcale, — promienie zaś o mniejszej długości fali są pochłaniane w znacznym stopniu.

2. Środek według zastrz. 1, znamienny tym, że zawiera związki, których krzywa pochłaniania wykazuje stromy i jednocześnie znaczny spadek w zakresie długości fal od 310 do 350 m μ .

3. Środek według zastrz. 1, 2, znamienny tym, że jako środek pochłaniający światło zawiera arylo - benzimidazol.

4. Środek według zastrz. 3, znamienny tym, że jako środek pochłaniający światło zawiera sól sodową kwasu fenylo - benzimidazolo - sulfonowego.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.

