



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 636**

51 Int. Cl.:

A61Q 17/04 (2006.01)

C08F 120/06 (2006.01)

C07D 251/70 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04716232 .6**

86 Fecha de presentación : **02.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1620183**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **Medios auxiliares del bronceado con un alto factor de protección.**

30 Prioridad: **08.05.2003 DE 103 20 810**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Röhm GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Schocke, Kai-Oliver;**
Seelmann, Peter;
Hild, Uwe;
Häfner, Birgit;
Molnar, Gerald y
Auer, Erich

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Medios auxiliares del bronceado con un alto factor de protección.

5 El presente invento se refiere a unos medios auxiliares del bronceado con un alto factor de protección, los cuales comprenden un cuerpo moldeado a base de un poli(metacrilato de metilo).

10 Una piel ligeramente bronceada sirve como señal de vacaciones y de salud. Con el fin de broncear la piel, se emplean usualmente como medio auxiliar del bronceado cremas protectoras contra el sol y similares, con el fin de proteger a la piel con respecto de daños causados por radiaciones de ultravioletas (UV). Es desventajoso en estos medios auxiliares el hecho de que tales cremas pueden provocar alergias en personas sensibles. Además, muchas de estas sustancias no son resistentes al agua. Correspondientemente, ellas se desprenden durante el baño, y a continuación no son aplicadas de nuevo. Mediante este descuido se puede llegar con facilidad a daños para la piel.

15 Además de esto se conocen dispositivos que, con ayuda de irradiadores de UV incorporados, producen un bronceado de la piel. En este contexto se conocen también dispositivos de tumbonas para aplicaciones en solarios, hechos a base de PMMA, los cuales contienen altas cantidades de estabilizadores frente a los UV y respectivamente absorbentes de los UV, con el fin de proteger al material sintético con respecto a una descomposición por la radiación de UV. Un bronceado con luz solar no es posible sin embargo de este modo. Resulta desventajoso en tales dispositivos el alto consumo de energía de los irradiadores de UV. Además de esto, no está previsto un funcionamiento de estas instalaciones al aire libre, por lo que el bronceado se puede percibir más bien como largo.

20 En consideración del estado de la técnica aquí indicado y discutido, fue misión del presente invento presentar medios auxiliares del bronceado, con cuya ayuda se pueda conseguir un bronceado natural de la piel con ayuda de luz solar, sin que la piel entre en contacto con una crema protectora contra el sol.

25 Además de esto, fue misión del presente invento poner a disposición un agente auxiliar del bronceado que sea especialmente fácil de conservar.

30 Una misión del invento consistió en que los medios auxiliares del bronceado tengan una alta resistencia en estado estable, en particular una alta estabilidad frente a la radiación de UV o a la exposición a condiciones atmosféricas.

35 Además, el invento se estableció la misión de poner a disposición medios auxiliares del bronceado, que se puedan producir de una manera especialmente sencilla. Así, para la producción de los medios auxiliares del bronceado se pueden utilizar en particular substratos, que son obtenibles mediante extrusión, moldeo por inyección así como mediante procedimientos de moldeo por colada.

40 Una misión adicional del presente invento consistió en presentar medios auxiliares del bronceado, cuya protección contra el sol se pueda ajustar de una manera especialmente sencilla. Así, la duración de permanencia por debajo del medio auxiliar del bronceado se debería poder ajustar para muchos tipos de piel a un tiempo previamente establecido. En lo que refiere a la clásica crema protectora contra el sol, estos medios auxiliares del bronceado deberían poder ajustarse de manera correspondiente a un determinado factor de protección contra el sol.

45 Además, los medios auxiliares del bronceado del presente invento deberían poder adaptarse de una manera especialmente sencilla a diferentes requisitos y aplicaciones. Así, por ejemplo debían ponerse a disposición sombrillas portátiles así como techados fijamente montados. En este contexto los medios auxiliares del bronceado deberían poderse adaptar a los requisitos de una manera especialmente sencilla en cuanto al tamaño y la forma.

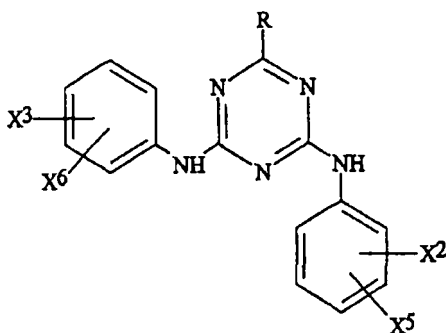
50 Los problemas planteados por estas misiones así como otras, que ciertamente no se mencionan de manera literal, pero que se pueden deducir tal como resulta evidente a partir de las circunstancias aquí discutidas, o se establecen obligadamente a partir de éstas, se resuelven mediante los medios auxiliares del bronceado que se describen en la reivindicación 1.

55 Variantes convenientes de los medios auxiliares del bronceado conformes al invento se ponen bajo protección por patente en las reivindicaciones subordinadas referidas a la reivindicación 1.

60 Por el hecho de que el medio auxiliar del bronceado comprende un cuerpo moldeado de un poli(metacrilato de metilo), siendo por lo menos de 40% la transparencia del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo a 380 nm, y comprendiendo el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) de 0,005 a 0,1% en peso, referido al peso del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo), de por lo menos un compuesto de triazina de acuerdo con la fórmula (I)

65

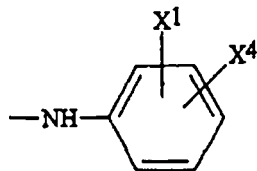
(I),



en la que

R significa halógeno, alquilo C₁-C₂₂, alcoxi C₁-C₂₂, hidroxialcoxi C₁-C₂₂, alcoxialquilo C₁-C₂₂, -NHR₁, -N(R¹)₂, o un radical de la fórmula (Ia)

(Ia);



X¹, X² y X³, independientemente unos de otros, significan -CONHR¹, -NR²R³, -SO₂R⁴, -CN, -COR⁵ ó -COOR⁶, en que

R¹ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₈, o un radical de la fórmula (Ib)



en que

A₁ significa alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅, C₆, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀ y

m₁ significa de 1 a 10,

R² y R³ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₈, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, un radical de la fórmula (Ib) o un radical de la fórmula -COR¹,

R⁴ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₈, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, un radical de la fórmula (Ib) o un radical de la fórmula -NR²R³;

R⁵ y R⁶ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₈, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀ o un radical de la fórmula (Ib);

X⁴, X⁵ y X⁶, independientemente unos de otros, significan hidrógeno o hidroxilo,

se consigue sorprendentemente poner a disposición un medio auxiliar del bronceado, con cuya ayuda es posible un bronceado natural con luz solar, sin que la piel entre en contacto con una crema protectora contra el sol.

Mediante las medidas conformes al invento se consiguen, entre otras, en particular las siguientes ventajas:

- Mediante los medios auxiliares del bronceado conformes al invento es posible un bronceado al aire libre.
- Además, al broncear se puede prescindir de irradiadores de UV que tengan un intenso consumo de energía.
- Los medios auxiliares del bronceado conformes al invento son fáciles de conservar así como sencillos de fabricar. Así, se pueden utilizar en particular cuerpos moldeados que son obtenibles por extrusión, moldeo por inyección así como por procedimientos de colada.

ES 2 268 636 T3

- Los medios auxiliares del bronceado son estables frente a las condiciones atmosféricas y estables en particular frente a la radiación de UV. Además, los medios auxiliares del bronceado conformes al invento presentan muy buenas propiedades mecánicas.
- 5 ➤ Además, los medios auxiliares del bronceado conformes al invento se pueden adaptar de una manera sencilla a los más diferentes requisitos. Así, en particular, se pueden producir sombrillas transportables o techados fijos de cualquier tamaño, con el fin de hacer posible un bronceado natural de la piel, sin que por esto tengan que temerse daños para la piel.
- 10 ➤ Por lo demás, los medios auxiliares del bronceado se pueden producir para cualquier tipo de piel, de manera tal que se puedan poner a disposición diferentes períodos de tiempo de permanencia al aire libre.

Dentro del marco del presente invento, el concepto de medio auxiliar del bronceado significa un dispositivo, que comprende por lo menos un cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo), que se puede colocar entre la luz solar y una superficie de piel que se tiene que broncear. Correspondientemente, se puede tratar en este contexto en particular de techados transparentes de edificios o de sombrillas y toldos, que se colocan por ejemplo inmóviles. Además de esto, son apropiados como medios auxiliares del bronceado unos tejados que se pueden colocar por ejemplo en barcos, en particular patines acuáticos, botes eléctricos y similares.

20 Además de esto, sin embargo, puede tratarse también de sombrillas transportables, que dependiendo del espesor del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) son fijas en sus dimensiones, o que se pueden también plegar.

25 El medio auxiliar del bronceado conforme al invento comprende un cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo). Un poli(metacrilato de metilo) (PMMA) es de por sí conocido en el sector especializado. Preferiblemente, el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) comprende por lo menos 30% en peso de un poli(metacrilato de metilo), referido al peso de cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo).

30 Los poli(metacrilatos de metilo) se obtienen por lo general mediante una polimerización por radicales de mezclas, que contienen metacrilato de metilo. En general, estas mezclas contienen por lo menos 40% en peso, de manera preferida por lo menos 60% en peso y de manera especialmente preferida por lo menos 80% en peso, de un metacrilato de metilo, referido al peso de los monómeros.

35 Junto a esto, estas mezclas pueden contener, para la preparación de poli(metacrilatos de metilo), otros (met)acrilatos, que son copolimerizables con metacrilato de metilo. La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos.

Estos monómeros son ampliamente conocidos. A éstos pertenecen, entre otros,

40 (met)acrilatos que se derivan de alcoholes saturados, tales como por ejemplo acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc.-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo;

45 (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados, tales como p.ej. (met)acrilato de olefio, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo;

(met)acrilatos de arilo, tales como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, pudiendo los radicales arilo en cada caso estar sin sustituir o sustituidos hasta cuatro veces;

50 (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 3-vinil-ciclohexilo, (met)acrilato de bornilo;

(met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como

55 (met)acrilato de 3-hidroxipropilo,

(met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo,

(met)acrilato de 2-hidroxietilo,

60 (met)acrilato de 2-hidroxipropilo;

di(met)acrilatos de glicoles tales como

65 (met)acrilato de 1,4-butanodiol,

ES 2 268 636 T3

(met)acrilatos de éter-alcoholes tales como

(met)acrilato de tetrahidrofurfurilo,

5 (met)acrilato de viniloxietoxietilo;

amidas y nitrilos de un ácido (met)acrílico, tales como

10 N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida,

N-(dietilfosfono)(met)acrilamida,

15 1-metacrilolámido-2-metil-2-propanol;

(met)acrilatos que contienen azufre, tales como

20 (met)acrilato de etilsulfiniletilo,

(met)acrilato de 4-tiocianatobutilo,

(met)acrilato de etilsulfoniletilo;

25 (met)acrilato de tiocianatometilo,

(met)acrilato de metilsulfinilmetilo,

30 sulfuro de bis((met)acriloloxietilo);

(met)acrilatos plurivalentes, tales como

35 tri(met)acrilato de trimetiloilpropano.

Junto a los (met)acrilatos precedentemente expuestos, las composiciones que se han de polimerizar pueden tener también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con metacrilato de metilo y con los (met)acrilatos precedentemente mencionados.

40 A éstos pertenecen, entre otros, 1-alquenos, tales como hexeno-1, hepteno-1; alquenos ramificados, tales como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metilpenteno-1;

acrilonitrilo;

45 ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo;

estireno; estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, tales como p.ej.

50 α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, tales como viniltolueno y p-metilestireno,

estirenos halogenados tales como, por ejemplo,

55 monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

compuestos vinílicos heterocíclicos, tales como

2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina,

60 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina,

2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina,

65 vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol,

4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol,

2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona,

ES 2 268 636 T3

2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina,

3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama,

N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano,

viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

vinil- e isoprenil-éteres;

derivados de ácido maleico, tales como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y

dienos tales como por ejemplo divinilbenceno.

Por lo general, estos comonómeros se emplean en una proporción de 0 a 60% en peso, de manera preferida de 0 a 40% en peso y de manera especialmente preferida de 0 a 20% en peso, referida al peso de los monómeros, pudiendo utilizarse los compuestos individualmente o en forma de una mezcla.

La polimerización se inicia por lo general con conocidos agentes iniciadores por radicales. A los preferidos agentes iniciadores pertenecen, entre otros, los iniciadores azoicos ampliamente conocidos en el sector especializado, tales como AIBN y

1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo,

así como compuestos peroxídicos tales como

peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilauro, per-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoílo, peroxibenzoato de terc.-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc.-butilo, 2,5-bis-(2-etilhexanoílo-peroxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc.-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc.-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis-(terc.-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc.-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc.-butilciclohexilo),

mezclas de dos o más de los compuestos antes mencionados entre ellos, así como mezclas de los compuestos antes mencionados con compuestos que no se mencionan, los cuales asimismo pueden formar radicales.

Estos compuestos se emplean frecuentemente en una proporción de 0,01 a 10% en peso, de manera preferida de 0,5 a 3% en peso, referida al peso de los monómeros.

En este caso, se pueden emplear diferentes poli((met)acrilatos) que se diferencian por ejemplo en el peso molecular o en la composición de los monómeros.

Además, el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) puede contener otros polímeros adicionales, con el fin de modificar las propiedades. A éstos pertenecen, entre otros, poli(acrilonitrilos), poliestirenos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos y poli(cloruros de vinilo). Estos polímeros se pueden emplear individualmente o en forma de una mezcla, empleándose también ciertos copolímeros, que se pueden derivar de los polímeros previamente mencionados.

Los sustratos de materiales sintéticos conformes al invento se pueden producir por ejemplo a partir de masas moldeadas de los polímeros precedentemente mencionados. En este caso, se emplean en general procedimientos de conformación en condiciones termoplásticas, tales como extrusión o moldeo por inyección.

La media ponderada del peso molecular M_w de los homo- y/o co-polímeros, que se han de utilizar conforme al invento como masa de moldeo para la producción de los sustratos de materiales sintéticos, puede fluctuar dentro de amplios intervalos, realizándose que el peso molecular es adaptado usualmente a la finalidad de aplicación y al modo de elaboración de la masa de moldeo. Por lo general, sin embargo, está situado en el intervalo entre 20.000 y 1.000.000 g/mol, de manera preferida de 50.000 a 500.000 g/mol, y de manera especialmente preferida de 80.000 a 300.000 g/mol, sin que con esto tenga que establecerse ninguna limitación. Esta magnitud se puede determinar por ejemplo mediante cromatografía de penetrabilidad en gel.

Además, los sustratos de materiales sintéticos se pueden producir mediante procedimientos de cámaras de colada. En este caso, por ejemplo, apropiadas mezclas de compuestos (met)acrílicos se añaden a un molde y se polimerizan. Tales mezclas de compuestos (met)acrílicos tienen por lo general los (met)acrilatos que precedentemente se han expuesto, en particular metacrilato de metilo.

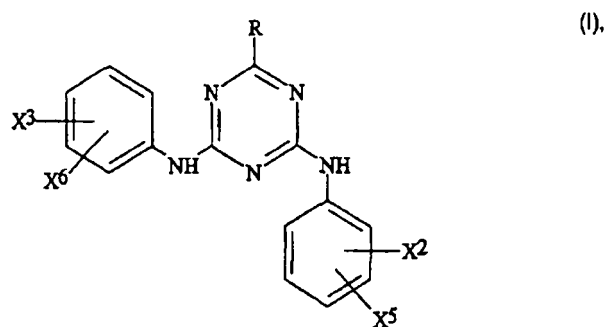
Además, las mezclas de compuestos (met)acrílicos pueden contener los copolímeros precedentemente expuestos, en particular para el ajuste de la viscosidad, y polímeros, en particular poli((met)acrilatos).

ES 2 268 636 T3

La media ponderada del peso molecular M_w de los polímeros, que se preparan según el procedimiento de cámaras de colada, es por lo general más alta que el peso molecular de los polímeros, que se utilizan en masas de moldeo. De esta manera, se establecen una serie de ventajas conocidas. Por lo general la media ponderada del peso molecular de polímeros, que se pueden preparar mediante el procedimiento de cámaras de colada, está situada en el intervalo de 500.000 a 10.000.000 g/mol sin que con esto tenga que efectuarse ninguna limitación.

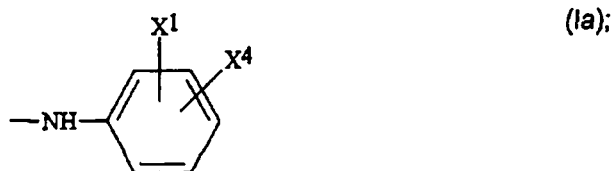
De acuerdo con una forma especial de realización del presente invento, la matriz del cuerpo moldeado de poli (metacrilato de metilo) tiene por lo menos 70, de manera preferida por lo menos 80 y de manera especialmente preferida por lo menos 90% en peso, de un poli(metacrilato de metilo), referido al peso del cuerpo moldeado de poli (metacrilato de metilo).

El cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) comprende de 0,005 a 0,4% en peso, en particular de 0,005 a 0,1% en peso, de manera preferida de 0,01 a 0,04% en peso, referido al peso total del cuerpo moldeado de poli (metacrilato de metilo), de por lo menos un compuesto de triazina de acuerdo con la fórmula (I)



en la que

R significa halógeno, p.ej. flúor, cloro, bromo o yodo, alquilo C_1-C_{22} , alcoxi C_1-C_{22} , hidroxialcoxi C_1-C_{22} , alcoxialquilo C_1-C_{22} , $-NHR_1$, $-N(R^1)_2$, o un radical de la fórmula (Ia)



X^1 , X^2 y X^3 , independientemente unos de otros, significan $-CONHR^1$, $-NR^2R^3$, $-SO_2R^4$, $-CN$, $-COR^5$ ó $-COOR^6$, en que

R^1 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , arilo C_6-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} , cicloalquilo C_5-C_8 , o un radical de la fórmula (Ib)



en que

A_1 significa alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_5-C_6 , arilo C_6-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} y

m_1 significa de 1 a 10,

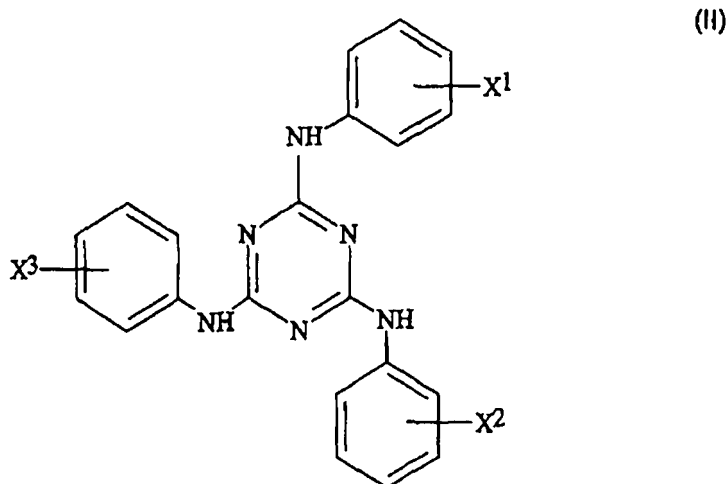
R^2 y R^3 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo C_6-C_8 , arilo C_6-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} , un radical de la fórmula (Ib) o un radical de la fórmula $-COR^1$,

R^4 significa hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo C_6-C_8 , arilo C_6-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} , un radical de la fórmula (Ib) o un radical de la fórmula $-NR^2R^3$;

R^5 y R^6 independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C_1-C_{22} , cicloalquilo C_6-C_8 , arilo C_6-C_{20} , aralquilo C_7-C_{20} o un radical de la fórmula (Ib);

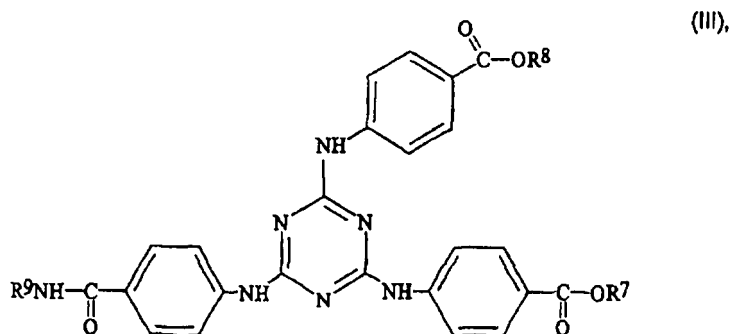
X^4 , X^5 y X^6 , independientemente unos de otros, significan hidrógeno o hidroxilo

Según un aspecto especial del presente invento, se emplean compuestos de triazina, que se pueden representar por la fórmula (II)



en la que los radicales X^1 , X^2 y X^3 tienen los significados precedentemente mencionados.

Según una forma especial de realización del presente invento se utilizan compuestos de triazina que se pueden representar por la fórmula (III)



en la que los radicales R^7 , R^8 y R^9 , independientemente unos de otros, significan alquilo C_1 - C_{22} .

Los radicales alquilo de acuerdo con las fórmulas (I) hasta (III) precedentemente mencionadas pueden presentarse en forma lineal o ramificada. Además, estos radicales pueden tener sustituyentes, por ejemplo átomos de halógeno. A los preferidos grupos alquilo C_1 - C_{22} lineales y ramificados, pertenecen p.ej. metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec.-butilo, isobutilo, t-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo o eicosilo.

Los radicales alcoxi de acuerdo con las fórmulas (I) y (II) precedentemente mencionadas pueden presentarse en forma lineal o ramificada. Además, estos radicales pueden tener sustituyentes, por ejemplo átomos de halógeno.

Ejemplos de grupos alcoxi C_1 - C_{22} lineales y ramificados son, p.ej. metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec.-butoxi, terc.-butoxi, pentoxi, isopentoxi, n-heptiloxi, n-octiloxi, isooctiloxi, n-noniloxi, isononiloxi, deciloxi, n-dodeciloxi, heptadeciloxi, octadeciloxi o eicosiloxi.

A los grupos cicloalquilo preferidos pertenecen los grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, que eventualmente están sustituidos con grupos alquilo ramificados o no ramificados.

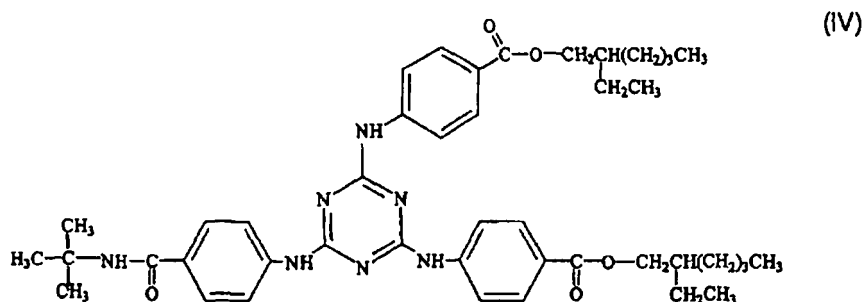
A los grupos cicloalcoxi preferidos pertenecen grupos cicloalcoxi, cuyo radical hidrocarbilo es uno de los grupos cicloalquilo preferidos, que precedentemente se han mencionado.

Los radicales arilo pueden estar sustituidos eventualmente con uno o varios radicales alquilo o alcoxi C_1 a C_4 . Como ejemplos de arilo C_6 - C_{20} se han de mencionar en particular fenilo, naftilo y bifenililo.

Los radicales aralquilo pueden estar sustituidos eventualmente con uno o varios radicales alquilo o alcoxi de C₁ a C₄. Ejemplos de aralquilo C₇-C₂₀ son bencilo, fenetilo, α -metilfenetilo o α,α -dimetilbencilo.

“Alquileno” significa un grupo alquileno bivalente que tiene preferiblemente de 1 a 5, en particular de 2 a 4 átomos de carbono. A estos radicales pertenecen, entre otros, metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, isobutileno, pentileno, 2-etil-propileno.

De manera especialmente preferida se emplea el compuesto de triazina, que se puede representar por la fórmula (IV)



Los compuestos de acuerdo con las anteriores fórmulas, así como su preparación se conocen de por sí, y se describen por ejemplo en el documento de solicitud de patente europea EP-A-0.818.450.

El compuesto de acuerdo con la fórmula (IV), éster bis (2-etilhexílico) de ácido 4,4'-[[[6-[[[4-[(1,1-dimetiletil)amino]carbonil]fenil]amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil]diimino]bisbenzoico se puede obtener comercialmente bajo el nombre comercial [®]Uvasorb HEB de Ciba.

Además, el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) puede comprender otros aditivos conocidos, realizándose sin embargo que su proporción está limitada a la finalidad de aplicación de los medios auxiliares del bronceado conformes al invento. A éstos pertenecen, entre otros, agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugantes, agentes lubricantes, colorantes, agentes mejoradores de la fluidez, materiales de carga, estabilizadores frente a la luz, absorbentes de UV y compuestos de fósforo orgánicos, tales como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes protectores contra la influencia de las condiciones atmosféricas y plastificantes.

A los aditivos preferidos pertenecen colorantes, que, disueltos en metacrilato de metilo en una concentración de 0,01% en peso, muestran a 350 nm una transmisión de por lo menos 30%. Tales colorantes son de por sí conocidos y son obtenibles por ejemplo bajo los nombres comerciales [®]Makrolex blau RR, [®]Makrolex violett B, [®]Makrolex violett 3R, [®]Makrolex grün 5B, [®]Makrolex grün G, de Bayer, [®]Sandoplast blau 2B, [®]Sandoplast rot BB, así como [®]Sandoplast grün G de Clariant, y [®]Mikrolitviolett BK de Ciba. (Blau = azul, violett = violeta), grün = verde, rot = rojo.

Además pertenecen a los aditivos preferidos agentes absorbentes de IR (IR = rayos infrarrojos). A éstos pertenecen, entre otros, el IR-Absorber 2052 de Bayer.

Además, el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) puede comprender partículas esféricas. El concepto de esféricas designa, en el marco del presente invento, el hecho de que las partículas pueden tener preferiblemente una estructura en forma de esferas, siendo manifiesto para la especialidad el hecho de que por causa de los métodos de producción también pueden estar contenidos partículas con otra estructura distinta o que la forma de las partículas puede desviarse de la estructura ideal de una esfera.

De modo correspondiente, el concepto esférico significa que la relación de la más grande dimensión de las partículas a la más pequeña dimensión es como máximo de 4, preferiblemente como máximo de 2, midiéndose estas dimensiones en cada caso a través del centro de gravedad de las partículas. De manera preferida, son esféricas por lo menos un 70%, de manera especialmente preferida por lo menos un 90%, referido al número de las partículas.

Las partículas tienen preferiblemente un diámetro medio (medio ponderado) en el intervalo de 5 a 50 μm , de manera preferida en el intervalo de 8 a 25 μm . Favorablemente, un 75% de las partículas están situadas en el intervalo de 5 a 35 μm .

Estas partículas pueden estar constituidas por ejemplo a base de materiales inorgánicos, en particular a base de BaSO₄ o de un material sintético, siendo preferidas las partículas de un material sintético. En este contexto, el índice de refracción de las partículas tiene un número de refracción n_0 , medido en la línea de Na-D (589 nm) y a 20°C, que se diferencia en 0,02 hasta 0,2 unidades del número de refracción n_0 del material sintético de la matriz.

ES 2 268 636 T3

Preferiblemente, las partículas esféricas de material sintético comprenden un poliestireno reticulado y/o poli((met)acrilatos) reticulados.

De manera especialmente preferida, las mezclas, a partir de las que son producidas las partículas de material sintético, tienen por lo menos 80% en peso de estireno y por lo menos 0,5% en peso de divinilbenceno.

La producción de partículas reticuladas de materiales sintéticos es conocida en el sector especializado. Así, las partículas dispersadoras se pueden producir mediante una polimerización en emulsión, tal como por ejemplo se describe en los documentos EP-A-342.283 o EP-A-269.324, de manera muy especialmente preferida por polimerización en una fase orgánica, tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente alemana P 43.27.464.1, apareciendo, en el caso de la técnica de polimerización mencionada en último término, unas distribuciones especialmente estrechas de tamaños de partículas, o, expresado de una manera distinta, unas desviaciones especialmente pequeñas de los diámetros de las partículas con respecto del diámetro medio de las partículas.

El cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) puede comprender por ejemplo de 2 a 50% en peso, de manera preferida de 4 a 10% en peso de partículas, que desarrollan un efecto dispersador.

De esta manera se pueden conseguir sorprendentemente una disminución del efecto de diafragma mediante irradiación solar, sin que se perjudique demasiado el bronceado de la piel. Esta forma preferida de realización del medio auxiliar del bronceado conforme al invento es apropiada en particular en el caso de ciertas aplicaciones, en las cuales se debe de disminuir un efecto de diafragma del sol.

De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) tiene una tenacidad o resistencia al impacto de por lo menos 20 kJ/m², medida de acuerdo con la DIN 53453 (con una barra normalizada). Con el fin de mejorar esta propiedad mecánica, se pueden emplear en particular conocidos modificadores de la tenacidad al impacto.

Preferidas masas de moldeo tenaces al impacto, que pueden servir para la producción de cuerpos moldeados de poli(metacrilato de metilo), contienen de 1 a 30, de manera preferida de 2 a 20, de manera especialmente preferida de 3 a 15, en particular de 5 a 12% en peso de un agente de modificación de la tenacidad al impacto, que constituye una fase elastómera a base de partículas reticuladas de un polímero.

El agente de modificación de la tenacidad al impacto se puede obtener de una manera de por sí conocida mediante polimerización en suspensión o mediante polimerización en emulsión.

Preferidos agentes modificadores de la tenacidad al impacto constituyen partículas reticuladas con un tamaño medio de partículas situado en el intervalo de 50 a 1.000 nm, de manera preferida de 60 a 500 nm, y de manera especialmente preferida de 80 a 120 nm.

Tales partículas se pueden obtener por ejemplo mediante la polimerización por radicales de mezclas que contienen por regla general por lo menos 40% en peso, de manera preferida de 50 a 70% en peso de metacrilato de metilo, de 20 a 80% en peso, de manera preferida de 25 a 35% en peso de acrilato de butilo, así como de 0,1 a 2, de manera preferida de 0,5 a 1% en peso de un monómero reticulante, p.ej. un (met)acrilato plurifuncional, tal como p.ej. metacrilato de alilo y comonómeros, que se pueden copolimerizar con los compuestos vinílicos precedentemente mencionados.

A los comonómeros preferidos pertenecen, entre otros, (met)acrilatos de alquilo C₁-C₄, tales como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, de manera preferida acrilato de metilo, u otros monómeros polimerizables vinílicamente, tales como p.ej. estireno. Las mezclas para la producción de las partículas precedentemente mencionadas pueden comprender de manera preferida de 0 a 10, de manera más preferida de 0,5 a 5% en peso de comonómeros.

Agentes modificadores de la tenacidad al impacto, especialmente preferidos, son partículas de polímeros que tienen una estructura de núcleo y envoltura de dos capas, de manera especialmente preferida de tres capas. Tales polímeros de núcleo y envoltura se describen, entre otros, en los documentos EP-A 0.113.924, EP-A 0.522.351, EP-A 0.465.049 y EP-A 0.683.028.

Modificadores de la tenacidad al impacto especialmente preferidos, sobre la base de un caucho de acrilato, tienen, entre otras, la siguiente estructura:

- | | |
|--------------|---|
| Núcleo: | Polímero con una proporción de metacrilato de metilo de por lo menos 90% en peso, referida al peso del núcleo. |
| Envoltura 1: | Polímero con una proporción de acrilato de butilo de por lo menos 80% en peso, referida al peso de la primera envoltura |
| Envoltura 2: | Polímero con una proporción de metacrilato de metilo de por lo menos 90% en peso, referida al peso de la segunda envoltura. |

ES 2 268 636 T3

El núcleo así como las envolturas pueden contener, junto a los monómeros mencionados, en cada caso otros monómeros adicionales. Éstos se expusieron previamente, actuando de manera reticulante los comonómeros especialmente preferidos.

5 Por ejemplo un preferido modificador de tipo de caucho de acrilato puede tener la siguiente estructura:

Núcleo: Copolímero de metacrilato de metilo de metilo (95,7% en peso), acrilato de etilo (4% en peso) y metacrilato de alilo (0,3% en peso)

10 S1: Copolímero de acrilato de butilo (81,2% en peso), estireno (17,5% en peso) y metacrilato de alilo (1,3% en peso)

S2: Copolímero de metacrilato de metilo (96% en peso) y acrilato de etilo (4% en peso).

15 * S es abreviatura de envoltura

La relación de núcleo a envoltura(s) del modificador del tipo de caucho de acrilato puede fluctuar dentro de amplios intervalos.

20 Preferiblemente la relación de pesos del núcleo a envoltura(s) (K/S) está situada en el intervalo de 20:80 hasta 80:20, de manera preferida de 30:70 hasta 70:30 en modificadores con una envoltura, o bien la relación de núcleo a envoltura 1 a envoltura 2 K/S1/S2 puede estar situada en el intervalo de 10:80:10 a 40:20:40, de manera especialmente preferida de 20:60:20 a 30:40:30 en el caso de modificadores con dos envolturas.

25 El tamaño de partículas del modificador del tipo de núcleo y envoltura está situado usualmente en el intervalo de 50 a 1.000 nm, de manera preferida de 100 a 500 nm y de manera especialmente preferida de 150 a 450 nm, sin que de esta manera tenga que producirse ninguna restricción.

30 De acuerdo con una forma especial de realización, el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) tiene un módulo E (de elasticidad) de por lo menos 2.800 N/mm², preferiblemente por lo menos de 3.300 N/mm² según la norma ISO 527/2.

35 El grosor del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) puede estar situado dentro de un amplio intervalo, según cual sea la finalidad de aplicación. Por lo general, este cuerpo moldeado tiene un grosor situado en el intervalo de 1 a 200 mm, de manera preferida de 2 a 20 mm.

La superficie de los medios auxiliares del bronceado puede aparecer brillante o mate. De acuerdo con una forma especial de realización, los medios auxiliares del bronceado pueden estar provistos de una superficie satinada.

40 El tamaño del medio auxiliar del bronceado puede ser adaptado a los requisitos. Así, los tejados pueden tener por ejemplo un tamaño de varios 100 m² o las sombrillas menores pueden comprender solamente 1 a 2 m².

Seguidamente se explica el invento más detalladamente mediante el Ejemplo 1, sin que el invento tenga que ser limitado a este Ejemplo.

45 Ejemplo 1

50 Una placa de poli(metacrilato de metilo) con un grosor de 3 mm se produjo con un procedimiento de moldeo por colada. Para esto, se mezclaron 994,208 g de un jarabe (mezcla de metacrilato de metilo y un poli(metacrilato de metilo) con un grado de conversión de 8 a 10%), 0,039 g de [®]Mikrolit Violet BK, 0,03 g de Solvapermrot BB, 0,200 g de [®]Uvasorb HEB de Ciba Geigy y 0,55 g de 2,2-azodi(isobutironitrilo) (AIBN, de Akzo Nobel), y se moldearon por colada en un molde de vidrio para colada. Este molde se calentó a 77°C durante 150 minutos.

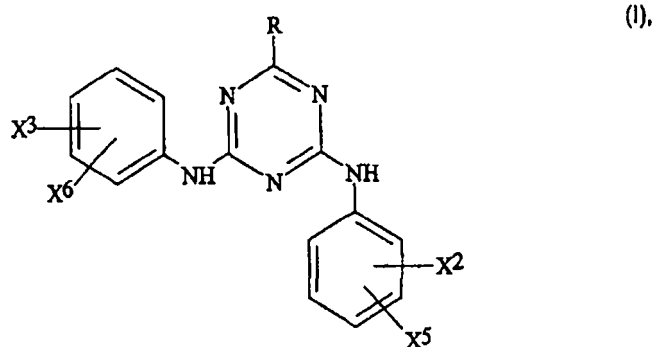
55 La placa así obtenida mostró una permeabilidad a los UV a 380 nm de más que 60% y a 330 nm una transmisión de menos que 0,1%. La intensidad de radiación efectiva calculada fue de 4,79 mW/m².

60 La intensidad de radiación efectiva se puede calcular mediante la función de eritema, que expresa la eficiencia de una radiación de ultravioletas para la generación de un enrojecimiento de una piel humana. La valoración se efectúa mediante multiplicación del espectro de radiación que se ha dejado pasar por la función de eritema.

65 El espectro de radiaciones se establece a partir del espectro solar de acuerdo con la norma DIN 67.501. Por integración del espectro valorado a lo largo de la longitud de onda se obtiene la intensidad de radiación efectiva, refiriéndose la efectividad a la actividad para la generación de una quemadura solar. El espectro solar original tiene una intensidad de radiación efectiva de aproximadamente 250,9 mW/m².

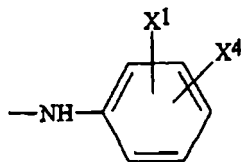
REIVINDICACIONES

1. Medio auxiliar del bronceado, estando **caracterizado** el medio auxiliar del bronceado porque comprende un cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo), siendo de por lo menos 40% la transparencia del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) a 380 nm y comprendiendo el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) de 0,005 a 0,4% en peso, referido al peso del poli(metacrilato de metilo), de por lo menos un compuesto de triazina de acuerdo con la fórmula (I)



en la que

R significa halógeno, alquilo C₁-C₂₂, alcoxi C₁-C₂₂, hidroxialcoxi C₁-C₂₂, alcoxialquilo C₁-C₂₂, -NHR₁, -N(R¹)₂, o un radical de la fórmula (Ia)



X¹, X² y X³, independientemente unos de otros, significan -CONHR¹, -NR²R³, -SO₂R⁴, -CN, -COR⁵ ó -COOR⁶, en que

R¹ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₈, o un radical de la fórmula (Ib)



en que

A₁ significa alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅, C₆, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀ y

m₁ significa de 1 a 10,

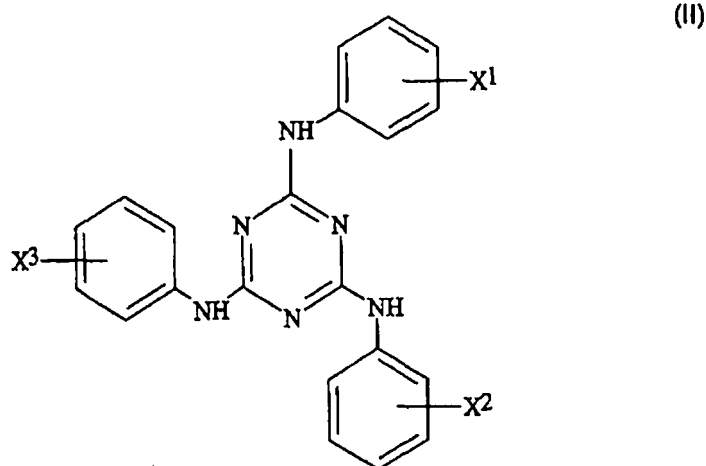
R² y R³ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₈, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, un radical de la fórmula (Ib) o un radical de la fórmula -COR¹,

R⁴ significa hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₈, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀, un radical de la fórmula (Ib) o un radical de la fórmula -NR²R³;

R⁵ y R⁶ independientemente uno de otro, significan hidrógeno, alquilo C₁-C₂₂, cicloalquilo C₆-C₈, arilo C₆-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₀ o un radical de la fórmula (Ib);

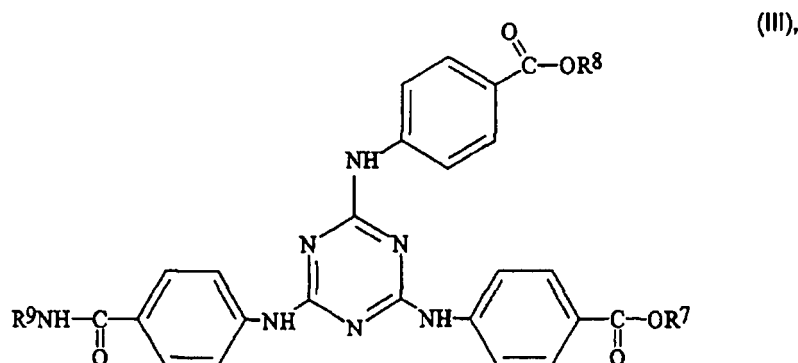
X⁴, X⁵ y X⁶, independientemente unos de otros, significan hidrógeno o hidroxilo.

2. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto de triazina se puede representar mediante la fórmula (II)



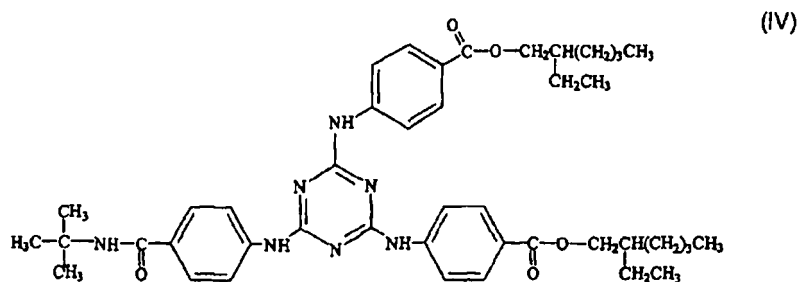
en la que los radicales X^1 , X^2 , X^3 tienen los significados mencionados en la reivindicación 1.

3. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto de triazina se puede representar por la fórmula (III)



en la que los radicales R^7 , R^8 y R^9 significan, independientemente unos de otros, alquilo de C_1 - C_{22} .

4. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto de triazina se puede representar por la fórmula (VI)



5. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, estando **caracterizado** el medio auxiliar del bronceado porque comprende de 0,01 a 0,04% en peso, referido al peso del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo), de un compuesto de triazina.

ES 2 268 636 T3

6. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado de material sintético comprende adicionalmente colorantes, los cuales, disueltos en MMA en una concentración de 0,01% en peso, muestran a 350 nm una transmisión de por lo menos 30%.

5 7. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la transparencia del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) a 400 nm es de por lo menos 30%.

10 8. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la transparencia del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) es a lo sumo de 30% a 330 nm.

9. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la relación de la transparencia del cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) a 400 nm a la transparencia a 330 nm es por lo menos de 20.

15 10. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) comprende un absorbente de IR.

20 11. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) tiene una tenacidad al impacto de por lo menos 20 kJ/m².

12. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) tiene un grosor en el intervalo de 1 a 200 mm.

25 13. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) tiene un módulo E de por lo menos 2.800 N/mm².

14. Medio auxiliar del bronceado de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado de poli(metacrilato de metilo) comprende partículas esféricas.

30

35

40

45

50

55

60

65