

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 961**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013** **E 13174084 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018** **EP 2679616**

54 Título: **Poliéteres absorbentes de radiación ultravioleta**

30 Prioridad:

28.06.2012 US 201261665439 P
13.03.2013 US 201313799222

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

26.06.2018

73 Titular/es:

JOHNSON & JOHNSON CONSUMER INC.
(100.0%)
199 Grandview Road
Skillman, NJ 08558, US

72 Inventor/es:

LEVINS, CHRISTOPHER G.;
ZAVATSKY, JOSEPH F.;
ARUNA, NATHAN y
DALY, SUSAN

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 673 961 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).

Poliéteres absorbentes de radiación ultravioleta**DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

La invención se refiere a polímeros portadores de un cromóforo de UV. Más específicamente, la invención se refiere a composiciones poliméricas que incluyen un poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que incluye un cromóforo de UV unido químicamente.

10

Antecedentes de la invención

El cáncer de piel es un problema importante de salud pública que representa el 50 % de los casos de cáncer diagnosticados en Estados Unidos. La radiación ultravioleta (UV) puede causar daños a nivel molecular y celular, y se considera el principal factor ambiental responsable del cáncer de piel. La exposición prolongada a la radiación UV, tal como la procedente del sol, puede conducir a la formación de dermatosis y eritemas por la luz, además de aumentar el riesgo de cáncer de piel, tal como el melanoma, y acelerar los procesos de envejecimiento de la piel, tal como la pérdida de elasticidad de la piel y las arrugas.

15

20

Los efectos dañinos de la exposición a los rayos UV pueden suprimirse mediante la aplicación tópica de protectores solares que contienen compuestos que absorben, reflejan o dispersan la luz ultravioleta, típicamente en el rango UVA (longitud de onda de aproximadamente 320 a 400 nm) o UVB (longitudes de onda de aproximadamente 290 a 320 nm) del espectro. Existen disponibles comercialmente numerosos compuestos de protección solar con una capacidad variable para proteger al cuerpo de la luz ultravioleta.

25

Se ha sugerido el uso de moléculas de protección solar que tienen pesos moleculares altos para reducir la penetración de la molécula de protección solar a través de la epidermis. Sin embargo, los inventores han reconocido que sería deseable tener compuestos poliméricos protectores solares completamente nuevos (polímeros absorbentes de radiación ultravioleta) con el fin de proporcionar cualquiera de los diversos beneficios, tales como protección mejorada contra los rayos UV.

30

Sumario de la invención

La presente invención se define en las reivindicaciones 1-15 como se adjunta. La invención incluye composiciones poliméricas que incluyen un poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta lineal que incluye un cromóforo de UV unido químicamente y composiciones que proporcionan protección contra la radiación ultravioleta y que incluyen tales composiciones poliméricas absorbentes de UV.

35

Descripción detallada de la invención

40

Se cree que un experto en la materia, basándose en la descripción del presente documento, puede utilizar la presente invención plenamente. Las siguientes formas de realización específicas deben considerarse simplemente ilustrativas y no limitativas del resto de la divulgación en modo alguno. A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que un experto en la técnica a la que la invención pertenece entiende habitualmente. Con la excepción de las referencias expresas al peso molecular promedio en número (M_n), todas las demás referencias al peso molecular son peso molecular promedio en peso (M_w).

45

50 Polímero absorbente de UV

La invención se refiere a composiciones poliméricas que incluyen un poliéter absorbente de radiación ultravioleta (es decir, "poliéter absorbente de UV"). Por poliéter absorbente de UV, se entiende un poliéter que absorbe radiación en alguna porción del espectro ultravioleta (longitudes de onda entre 290 y 400 nm). El poliéter absorbente de UV tiene un peso molecular promedio en peso (M_w), que puede ser adecuado para reducir o prevenir que el cromóforo se absorba a través de la piel. Un peso molecular adecuado para el poliéter absorbente de UV puede ser M_w mayor que 500. El M_w puede estar en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000. El M_w puede estar en el intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000, tal como de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 10.000.

55

60

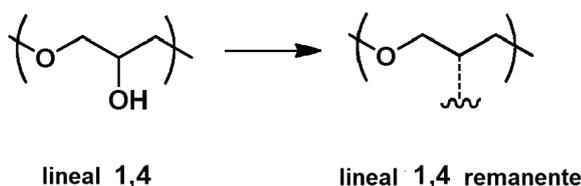
En el presente documento se describe una composición polimérica que incluye un poliéter absorbente de UV. Como reconocerá un experto en la técnica, "poliéter" indica que el polímero absorbente de UV incluye una pluralidad de grupos funcionales éter unidos covalentemente entre sí. La "cadena principal" del poliéter absorbente de UV se refiere a la secuencia continua más larga de grupos funcionales de éter unidos covalentemente. Otros grupos más pequeños de átomos unidos covalentemente se consideran grupos pendientes que se ramifican desde la cadena principal.

65

El poliéter puede incluir unidades de repetición de glicerilo y, en consecuencia, se puede caracterizar como un poliglicerol. Por "unidades repetitivas de glicerilo" (también denominadas en el presente documento "unidades remanentes de glicerilo") se entiende unidades de glicerol, excluyendo los grupos nucleófilos tales como grupos hidroxilo. Las unidades remanentes de glicerilo incluyen grupos funcionales éter y, generalmente, pueden representarse como C₃H₅O para restos lineales y dendríticos (Rokicki et al. Green Chemistry, 2005, 7, 52). Las unidades remanentes de glicerilo adecuadas incluyen las formas deshidratadas (es decir, una mol de agua eliminada) de las siguientes unidades de glicerilo: unidades de glicerilo lineales-1,4 (L_{1,4}); unidades lineales repetitivas de glicerilo-1,3 (L_{1,3}); unidades dendríticas de glicerilo (D); unidades terminales-1,2 (T_{1,2}); y unidades terminales-1,3 (T_{1,3}). Ejemplos de unidades lineales remanentes de glicerilo y unidades terminales se muestran a continuación (al lado derecho de las flechas). También se muestra la unidad de glicerilo correspondiente antes de la deshidratación (que se muestra en el lado izquierdo de las flechas, incluye hidroxilos).

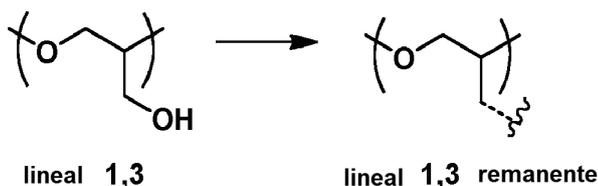
unidades lineales de repetición de glicerilo-1,4 (L_{1,4})

15



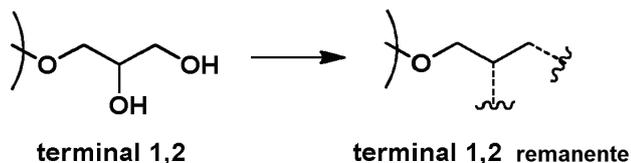
unidades lineales de repetición de glicerilo-1,3 (L_{1,3})

20

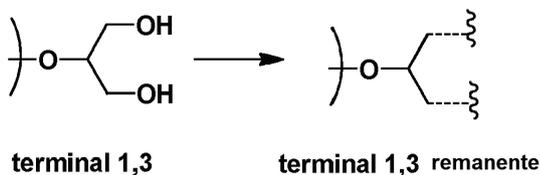


unidades terminales-1,2 (T_{1,2})

25



y unidades terminales-1,3 (T_{1,3})

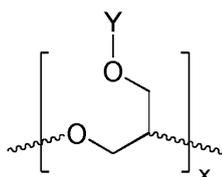


30 La composición polimérica incluye un poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende un cromóforo absorbente de radiación ultravioleta unido químicamente ("cromóforo de UV"). Por lineal, se entiende que el poliéter absorbente de UV tiene una cadena principal que no está ramificada.

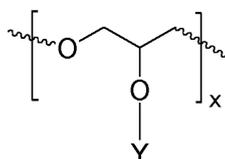
35 La composición polimérica puede comprender aproximadamente en 50 % o más del poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende un cromóforo de UV unido químicamente. La composición polimérica puede comprender aproximadamente en 75 % o más del poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende un cromóforo de UV unido químicamente. La composición polimérica puede comprender aproximadamente un 90 % o más del poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta, tal como aproximadamente un 95 % o más. Además

del poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta, la composición polimérica puede comprender un poliéter ramificado absorbente de radiación ultravioleta que no está hiperramificado. La composición polimérica puede estar sustancialmente libre de poliéteres hiperramificados absorbentes de radiación ultravioleta, por ejemplo, incluye menos de aproximadamente 1 % en peso de poliéter hiperramificado absorbente de radiación ultravioleta, tal como menos de aproximadamente 0,1 % en peso, tal como completamente libre de poliéteres hiperramificados absorbentes de radiación ultravioleta.

El poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta puede incluir una o ambas de las unidades de repetición mostradas en la FIGURA IA y la FIGURA IIB, a continuación:



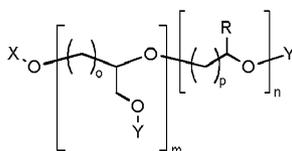
FÓRMULA IA. UNIDAD DE REPETICIÓN DEL POLÍMERO DE POLIÉTER LINEAL ABSORBENTE DE UV



FÓRMULA IIB UNIDAD DE REPETICIÓN DEL POLÍMERO DE POLIÉTER LINEAL ABSORBENTE DE UV

En las Fórmulas IA y IIB, Y representa un cromóforo de UV, como se describe a continuación.

Un ejemplo ilustrativo de un poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende un cromóforo de UV unido químicamente se muestra en la FÓRMULA IIIC.



FÓRMULA IIIC. POLÍMERO DE POLIÉTER LINEAL ABSORBENTE DE UV

En la estructura ilustrada en FÓRMULA IIIC, X es un grupo funcional terminal o parte de la cadena principal del polímero; R es un grupo colgante unido a la cadena principal del polímero, y X es un grupo terminal.

X y R pueden ser iguales o diferentes. X y R pueden seleccionarse independientemente de, por ejemplo, hidrógeno, cadenas de hidrocarburo lineales de alquilo, alquenoilo o alquinilo, siloxanos lineales y similares. El grupo X puede representar octadecano. Y representa un cromóforo de UV y los grupos representados por Y se describen a continuación. La proporción de las unidades de repetición de éter portadoras del sustituyente Y es un número real expresado por la ecuación 1,

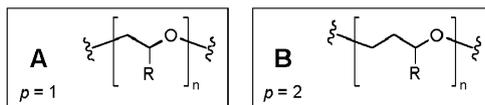
$$\frac{m}{n + m}$$

Ecuación 1

en la que m y n representan ambos un número real entre 0 y 1, y la suma de n y m es igual a 1. En una realización, el número $m = 1$ y $n = 0$ (el polímero es un homopolímero e incluye la unidad de repetición de FÓRMULA IA). En otra realización, el número $m < 1$ (el polímero es un copolímero) con grupos colgantes R e Y. Para los copolímeros que contienen ambos grupos colgantes R e Y, la distribución de los grupos colgantes R e Y a lo largo de la cadena del polímero puede modificarse para obtener propiedades óptimas del polímero. El polímero puede ser un copolímero aleatorio y los grupos R e Y están estadísticamente distribuidos a lo largo de la cadena del polímero. El polímero puede ser un copolímero de bloque, que consiste en segmentos alternantes de la cadena principal del polímero con una mayor proporción de R o Y. La distribución de los grupos colgantes R e Y a lo largo de la cadena principal del polímero puede estar en algún punto entre las condiciones de límite de los copolímeros de bloque y

estadísticamente aleatorios. En la FÓRMULA IIIC, los números enteros o y p representan el número de grupos CH_2 en las unidades de repetición portadoras de Y y R.

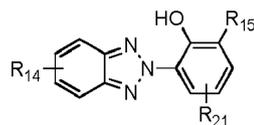
- 5 La introducción de diversos grupos colgantes R se puede lograr mediante el uso de otros comonómeros durante la reacción de polimerización. El tamaño, la composición química, el porcentaje en peso y la posición en la cadena principal de estos comonómeros se pueden variar para cambiar las propiedades físicas y químicas del polímero final. Los ejemplos de comonómeros que pueden incorporarse en el polímero incluyen, pero sin limitación, óxido de etileno, óxido de propileno y éteres de glicidilo, tales como éter de n-butilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo.
- 10 Es claro para un experto en la técnica que los poliéteres del tipo ilustrado en las FÓRMULAS IA, IIB y IIIC se pueden obtener a través de varias rutas sintéticas; entre estas rutas está la polimerización por apertura de anillo de anillo de monómeros de éter cíclico y comonómeros opcionales. El tamaño del anillo en los monómeros de éter cíclico determina los valores de o o p , y la estructura de la cadena principal resultante del polímero de poliéter. Para los monómeros o comonómeros que son epóxidos (anillos de tres miembros que contienen dos átomos de carbono y un
- 15 átomo de oxígeno), el valor de o o p en el poliéter absorbente de UV resultante es 1. Una unidad de repetición que da como resultado el uso de un comonómero de epóxido se muestra en la estructura **A** de la FÓRMULA IV. Para los (co)monómeros que son oxetanos (anillos de cuatro miembros que contienen tres átomos de carbono y un átomo de oxígeno), el valor de o o p en el poliéter absorbente de UV resultante es 2. Una unidad de repetición que da como resultado el uso de un comonómero de oxetano se muestra en la estructura **B** de la FÓRMULA IV. La longitud de la
- 20 cadena de alquilo dentro de cada tipo de monómero se puede seleccionar para modificar las propiedades del polímero. Tanto o como p pueden ser iguales, por ejemplo, tanto o como p puede ser igual a 1. Un ejemplo de este caso es si las unidades de repetición portadoras de Y y R son ambas derivados de monómeros de epóxido ($o = p = 1$), os derivados de monómeros de oxetano ($o = p = 2$). Como alternativa, o y p no son iguales. Un ejemplo de este caso es si las unidades de repetición portadoras del cromóforo de UV Y se basan en un monómero de epóxido ($o = 1$) y las unidades de repetición portadoras del grupo R se basan en un monómero de oxetano ($p = 2$).
- 25



FÓRMULA IV UNIDADES DE REPETICIÓN OPCIONALES

- 30 Los cromóforos DE UV adecuados que pueden estar unidos químicamente en poliéteres absorbentes de UV de la presente invención incluyen triazoles absorbentes de UV (un resto que contiene un anillo heterocíclico de cinco miembros con dos átomos de carbono y tres de nitrógeno),), tales como benzotriazoles. La estructura representada por Y puede contener o tiene una triazina colgante absorbente de UV (un heterociclo de seis miembros que contiene tres átomos de nitrógeno y tres átomos de carbono). Los cromóforos de UV adecuados incluyen aquellos que tienen
- 35 absorbancia de radiación UVA; otros cromóforos de UV adecuados son aquellos que tienen absorbancia en la región UVB. El cromóforo de UV puede absorber tanto en la región UVA como en la UVB. Cuando el poliéter absorbente de UV se vierte en una película, puede ser posible generar un coeficiente de extinción molar medido para al menos una longitud de onda en este intervalo de longitud de onda de al menos aproximadamente $1.000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, preferiblemente al menos aproximadamente $2.000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, más preferiblemente al menos aproximadamente
- 40 $4.000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El coeficiente de extinción molar entre al menos el 40 % de las longitudes de onda en esta porción del espectro puede ser de al menos aproximadamente $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Los ejemplos de cromóforos de UV que son absorbentes de UVA incluyen triazoles, tales como benzotriazoles, tales como hidroxifenil-benzotriazoles; alcanfor, tales como bencilideno alcanfor y sus derivados (tales como ácido tereftalidilalcanfor sulfónico); dibenzoilmetanos y sus derivados.
- 45

El cromóforo de UV puede ser un benzotriazol que proporciona tanto fotoestabilidad como una fuerte absorbancia de UVA con una estructura representada en la FÓRMULA V.



FÓRMULA V. POLÍMERO DE BENZOTRIAZOL ABSORBENTE DE UV

- 50 en la que cada R_{14} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{20}$, alcoxi, acilo, alquiloxi, alquilamino y halógeno; R_{15} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{20}$, alcoxi, acilo, alquiloxi y alquilamino, R_{21} se selecciona de alquilo $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{20}$, alcoxi, acilo, alquiloxi y alquilamino. Cualquiera de los grupos R_{15} o R_{21} puede incluir grupos funcionales que permiten la unión a un
- 55 polímero. Los compuestos que se asemejan a la estructura en la FÓRMULA V se describen en la patente de Estados Unidos n.º 5.869.030, e incluyen, pero no se limitan a los mismos, metilénbisbenzotriazolilietrametilbutilfenol (un compuesto vendido con el nombre comercial TINSORB M por BASF Corporation, Wyandotte, Michigan). El

5 triazol absorbente de UV puede derivarse de un producto de transesterificación de ácido 3-(3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-5-(terc-butil)-4-hidroxifenil) propanoico con 300, disponible comercialmente como TINUVIN 213, también disponible en BASF. El triazol absorbente de UV puede ser ácido bencenopropanoico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres alquílicos lineales y ramificados C₇₋₉, disponibles comercialmente como TINUVIN 99, también disponibles en BASF. El grupo absorbente de UV puede contener un resto de triazina. Un ejemplo de triazina es triazin-6-octil-2-(4-(4,6-di ([1,1'-bifenil]-4-il)-1,3,5-triazin-2-il)-3-hidroxifenoxi) propanoato (un compuesto vendido con el nombre comercial TINUVIN 479 por BASF Corporation, Wyandotte, Michigan).

10 El cromóforo de UV puede ser un resto absorbente de UVB. Por cromóforo absorbente de UVB se entiende que el cromóforo de UV tiene absorbancia en la porción UVB (290 a 320 nm) del espectro ultravioleta. Los criterios para su consideración como un cromóforo absorbente de UVB son similares a los descritos anteriormente para un cromóforo absorbente de UVA, excepto que el intervalo de longitud de onda es de 290 nm a 320 nm. Los ejemplos de cromóforos absorbentes de UVB adecuados incluyen ácido 4-aminobenzoico y ésteres alcano del mismo; ácido antranílico y ésteres alcano del mismo; ácido salicílico y ésteres de alcano del mismo; ácido hidroxicinámico y ésteres de alcano del mismo; dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxibenzenofenonas y ésteres de alcano o derivados de haluro de ácido de las mismas; dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxilalconas y éster de alcano o derivados de haluro de ácido de las mismas; dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxicumarinas y ésteres de alcano o derivados de haluro de ácido de las mismas; benzalmalonato (bencilidenalmalonato); derivados de bencimidazol (tales como ácido fenilbencilmazolsulfónico, PBSA), derivados de benzoxazol, y otras especies funcionalizadas adecuadamente capaces de copolimerizar dentro de la cadena polimérica. El poliéter absorbente de UV puede incluir más de un cromóforo de UV o más de una clase química de cromóforo de UV.

25 Los poliéteres absorbentes de UV de la presente invención se pueden sintetizar mediante polimerización por apertura de anillo de un monómero de éter cíclico adecuado para formar un poliéter, seguido de la unión covalente de cromóforos de UV a grupos funcionales colgantes ("unión posterior a la polimerización"). Como alternativa, los poliéteres absorbentes de UV pueden sintetizarse mediante polimerización de un monómero de éter cíclico, en el que el propio monómero incluye un cromóforo de UV unido covalentemente (es decir, "polimerización directa").

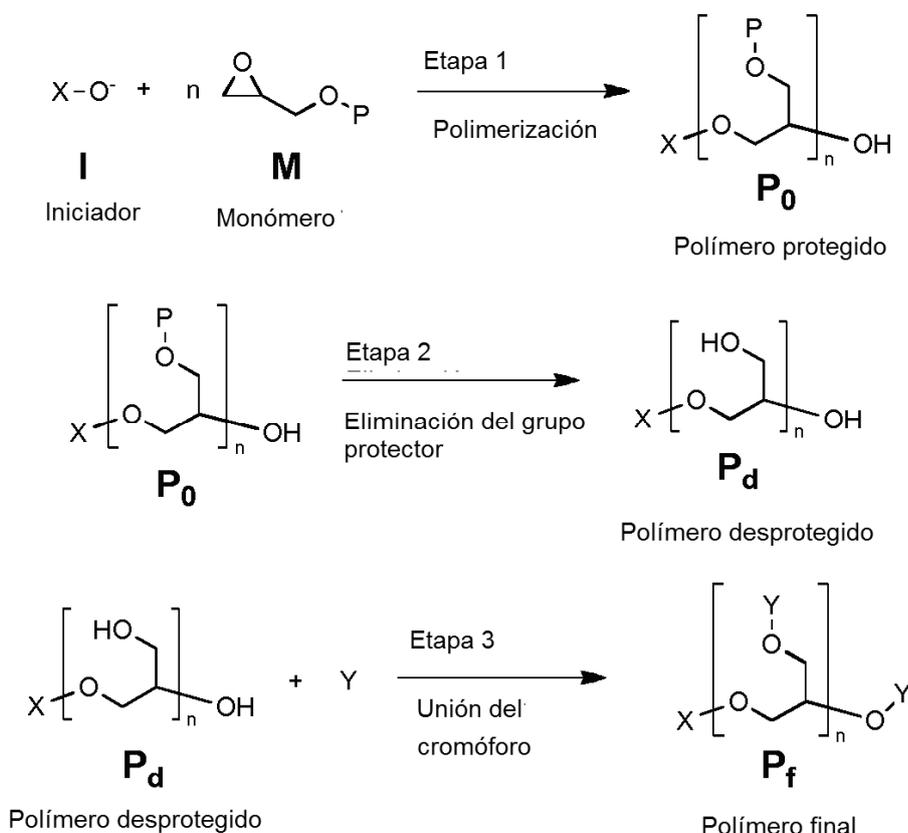
30 Además, como reconocerá un experto en la materia, la síntesis del poliéter absorbente de UV generalmente da como resultado un producto de reacción que es una composición polimérica que es una mezcla de diversos pesos moleculares de poliéteres absorbentes de UV. El producto de reacción puede incluir además (aparte de la composición polimérica) una pequeña cantidad de material no polimerizado que puede eliminarse usando técnicas conocidas en la materia.

35 La composición polimérica puede tener una polidispersidad baja. Por ejemplo, el índice de polidispersidad de la composición polimérica puede ser de aproximadamente 1,5 o menos, tal como aproximadamente 1,2 o menos. El índice de polidispersidad se define como M_w/M_n (es decir, la relación entre el peso molecular promedio en peso, M_w y el peso molecular promedio en número M_n). La composición polimérica puede incluir 50 % o más en peso de una molécula de polímero particular.

45 La polidispersidad de la composición polimérica puede mantenerse baja utilizando, por ejemplo, procedimientos sintéticos particulares, tales como polimerización por apertura de anillo de un monómero de éter cíclico y desprotección (descritos a continuación). Como alternativa o además, la composición polimérica puede tratarse usando técnicas conocidas en la materia, tales como extracción con disolvente y / o usando CO₂ supercrítico para purificar el poliéter antes de la unión posterior a la polimerización o para purificar la composición polimérica final (por ejemplo, después de la unión del cromóforo de UV).

50 La síntesis del polímero mediante unión posterior a la polimerización del cromóforo de UV puede incluir las etapas de polimerización por apertura de anillo de un monómero de éter cíclico para formar un poliéter que tiene grupos protegidos; desproteger el poliéter para eliminar al menos algunos de los grupos protegidos; y unir un cromóforo de UV al poliéter absorbente de UV desprotegido para formar un poliéter absorbente de UV que tiene un cromóforo de UV unido químicamente.

55 Un ejemplo de unión posterior a la polimerización se ilustra esquemáticamente en la FÓRMULA VI. Se usa un iniciador I para inducir la polimerización del monómero de éter cíclico M, de modo que se genera el polímero P₀ en la que los grupos funcionales hidroxilo colgantes están protegidos con un grupo protector (P). Polímero P₀ se somete a condiciones que eliminan el grupo protector P, proporcionando polímero desprotegido P_a. Finalmente, el cromóforo de UV Y se une a los grupos hidroxilo colgantes del polímero P_a, proporcionando el polímero final deseado, P_r.



FÓRMULA VI. SÍNTESIS DEL CROMÓFORO ABSORBENTE DE UV MEDIANTE FUNCIONALIZACIÓN POSTERIOR A LA POLIMERIZACIÓN

5

La polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos, tal como el monómero **M** en la FÓRMULA VI, se puede lograr usando diversos métodos que incluyen polimerización aniónica por apertura de anillo y catiónica. La polimerización puede realizarse por polimerización aniónica por apertura de anillo. El monómero **M** en la FÓRMULA VI es una forma de glicidol en la que el grupo hidroxilo primario se ha enmascarado con el grupo protector P. La polimerización de glicidol no protegido da como resultado la formación de polímeros altamente ramificados (documento US7988953B2, Tokar, R. et. al. *Macromolecules* 1994, 27, 320–322; Sunder, A. et. al. *Macromolecules* 1999: 4240–4246. Rokicki, G. et. al. *Green Chemistry* 2005, 7, 529). Por el contrario, la polimerización aniónica de derivados de glicidol en los que el grupo hidroxilo primario se ha protegido puede generar poliéteres lineales, como se ilustra por la estructura **P₀** en la FÓRMULA VI (Taton, D. et. al. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1994, 195, 139–148; Erberich, M. et. al. *Macromolecules* 2007, 40, 3070–3079; Haouet, A. et. al. *European Polymer Journal* 1983, 19, 1089–1098; Obermeier, B. et. al. *Bioconjugate Chemistry* 2011, 22, 436–444; Lee, B. F. et. al. *Journal of polymer science. Part A, Polymer chemistry* 2011, 49, 4498–4504). El monómero de éter cíclico protegido no está limitado a derivados de epóxido, e incluye éteres cíclicos funcionalizados que contienen de 3 a 6 átomos contiguos; el monómero **M** puede ser un derivado de oxetano que contiene un grupo hidroxilo primario protegido.

20

Por protegido, se entiende que un grupo funcional en una molécula multifuncional se ha derivado selectivamente con un resto que impide la modificación covalente en ese grupo funcional. Los restos que se usan como grupos protectores típicamente se unen a los grupos funcionales deseados con un rendimiento químico excelente, y se pueden eliminar selectivamente según se requiera con un buen rendimiento, revelando el grupo funcional original. Los grupos protectores de hidroxilo incluyen, pero sin limitación, éteres tales como metilo, metoximetilo (MOM), metiltiometo (MTM), t-butiltiometo, (fenildimetilsilil)metoximetilo (SMOM), benciloximetilo (BOM), p-metoxibenciloximetilo (PMBM), (4-metoxifenoxi)metilo (p-AOM), t-butoximetilo, 4-penteniloximetilo (POM), siloximetilo, 2-metoxietoximetilo (MEM), 2,2,2-tricloroetoximetilo, bis(2-cloroetoxi)metilo, 2-(trimetilsilil)etoximetilo (SEMOR), tetrahidropirano (THP), alilo, 3-bromotetrahidropirano, tetrahidrotiopirano, 1-metoxiciclohexilo, benciloxi-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-trimetilsilileto, 2-(fenilselenil)etilo, t-butilo, alilo, p-clorofenilo, p-metoxifenilo, 2,4-dinitrofenilo, bencilo, p-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, o-nitrobencilo, p-nitrobencilo, p-halobencilo, 2,6-diclorobencilo, trimetilsililo (TMS), trietilsililo (TES), triisopropilsililo (TIPS), t-butildimetilsililo (TBDMS), t-butildifenilsililo (TBDPS), tribencilsililo, ésteres tales como formiato, benzoilformiato, acetato, cloroacetato, dicloroacetato, tricloroacetato, trifluoroacetato, metoxiacetato, trifenilmetoxiacetato, fenoxiacetato, p-

30

clorofenoxiacetato, 3-fenilpropionato, 4-oxopentanoato (levulinato), 4,4-(etileneditio)pentanoato (levulinoeditioacetato), pivaloato, adamantoato, crotonato, 4-metoxicrotonato, benzoato, p-fenilbenzoato, 2,4,6-trimetilbenzoato (mesitoato), y carbonatos, tales como carbonato de alquilmétilo, carbonato de 9-fluorenilmético (Fmoc), carbonato de alquiletilo, carbonato de 2,2,2-tricloroetilalquilo (Troc), carbonato de 2-(trimetilsilil)etilo (TMSEC), carbonato de 2-(fenilsulfonil)etilo (Psec), carbonato de 2-(trifenilfosfonio)etilo (Peoc), carbonato de alquilisobutilo. El grupo protector puede ser éter de etoxietilo; como alternativa, el grupo protector es éter de alilo.

La eliminación de grupos protectores del poliéter lineal protegido P_0 para generar el polímero desprotegido P_a se logra usando métodos complementarios a la elección del grupo protector P; tales métodos son familiares para los expertos en la técnica. El grupo hidroxilo primario del monómero de éter cíclico puede estar protegido como el 1-etoxietiléter; la escisión de este grupo protector para generar el polímero desprotegido se consigue usando condiciones ácidas acuosas, tales como ácido acético acuoso, ácido clorhídrico acuoso o resina de intercambio iónico ácida. Como alternativa, el grupo hidroxilo primario del monómero de éter cíclico puede protegerse como un éter de alilo; la escisión de este grupo protector para generar el polímero desprotegido se logra por isomerización del éter de alilo en el éter de vinilo mediante tratamiento con alcóxido de potasio seguido de tratamiento con ácido acuoso, isomerización usando catalizadores de metal de transición seguido de hidrólisis ácida, o eliminación directa usando catalizadores de paladio (0) y un secuestrante nucleofílico.

La polimerización aniónica por apertura de anillo del monómero **M** ilustrado en la FÓRMULA VI se inicia mediante la sal de alcóxido **I**. Los ejemplos de alcóxidos adecuados para el inicio de la polimerización por apertura de anillo de los monómeros de éter cíclico incluyen, pero sin limitación, las sales de potasio de alcoholes hidrocarbonados lineales de C3 a C30, éter de metilo de polietilenglicol y polisiloxanos terminados en carbinol. El iniciador para la polimerización aniónica por apertura de anillo puede ser la sal de potasio de octadecanol. La presente invención puede hacer uso de un iniciador multifuncional que incluye, pero no se limita a, polioxialquilenos, tales como polietilenglicol, polipropilenglicol o poli(tetrametilenéter)glicol; poliésteres tales como poli(etilenadipato), poli(etilensuccinato); copolímeros que tienen funcionalidad tanto de oxialquileno como de éster en la cadena principal, tal como poli[di(etilenglicol)adipato]; y alcoholes de bajo peso molecular, tales como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o neopentilglicol.

Dependiendo de los grupos funcionales colgantes del polímero, los cromóforos se pueden unir covalentemente a la cadena principal del polímero usando diversos métodos conocidos por los expertos en la técnica. Los siguientes métodos son ilustrativos y no representan una lista exhaustiva de los posibles medios para unir un cromóforo de UV a la cadena principal del polímero. En el caso de polímeros con grupos hidroxilo libres (representados por la estructura P_a de FÓRMULA VI), un cromóforo de UV que contiene un grupo carboxilato puede unirse covalentemente al polímero usando una cantidad de métodos familiares para los expertos en la técnica. Los reactivos de condensación se pueden usar para formar enlaces covalentes entre cromóforos de UV con ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo en polímeros que generan enlaces éster; el reactivo de condensación puede ser hidrocarburo de *N*-(3-dimetilaminopropilo)-*N'*-etilcarbodiimida. El ácido carboxílico del cromóforo de UV también puede unirse a grupos hidroxilo en el polímero a través de enlaces éster usando catálisis de metales de transición; el catalizador puede ser etilhexanoato de estaño (II). El cromóforo de UV también se puede unir al polímero convirtiendo el ácido carboxílico del cromóforo de UV en el cloruro de ácido correspondiente; el cloruro de ácido reacciona con grupos hidroxilo en el polímero funcional formando enlaces éster; esta conversión en el cloruro de ácido se puede realizar usando cloruro de tionilo. El ácido carboxílico del cromóforo de UV también puede convertirse en el isocianato mediante la reorganización de Curtius de una azida ácida intermedia; el isocianato del cromóforo reacciona con grupos hidroxilo en el polímero funcional formando enlaces de uretano. El ácido carboxílico en el cromóforo de UV puede convertirse en un éster y unirse al grupo hidroxilo en la cadena principal mediante transesterificación. Esto se puede lograr mediante la conversión del ácido carboxílico en un éster con un alcohol de bajo punto de ebullición, tal como metanol; la transesterificación se realiza haciendo reaccionar el éster del cromóforo con el polímero que contiene grupos hidroxilo de cadena lateral usando un catalizador ácido, por ejemplo, ácido paratolueno sulfónico.

En el caso de polímeros con grupos hidroxilo libres (representados por la estructura P_a en la FÓRMULA VI), un cromóforo de UV que contiene un grupo hidroxilo puede unirse covalentemente al polímero usando una cantidad de métodos familiares para los expertos en la técnica. El grupo hidroxilo en el cromóforo de UV puede activarse para el desplazamiento nucleofílico usando un reactivo, tal como cloruro de metanosulfonilo o cloruro de p-toluenosulfonilo; los grupos hidroxilo en la cadena principal son capaces de desplazar el mesilato o tosilato resultante en condiciones básicas para generar un enlace éter entre el polímero y el cromóforo de UV. Como alternativa, el grupo hidroxilo en el cromóforo de UV puede convertirse en el cloroformiato usando un reactivo, tal como fosgeno, difosgeno o trifosgeno; el cloroformiato de cromóforo de UV resultante puede reaccionar con grupos hidroxilo en la cadena principal del polímero para generar un enlace carbonato entre el polímero y el cromóforo de UV.

En el caso de polímeros con grupos hidroxilo libres (representados por la estructura P_a en la FÓRMULA VI), un cromóforo de UV que contiene un grupo amina puede unirse covalentemente al polímero usando una cantidad de métodos familiares para los expertos en la técnica. Los grupos hidroxilo en el polímero se pueden convertir en los cloroformiatos correspondientes usando un reactivo, tal como fosgeno, difosgeno y trifosgeno; a continuación, el

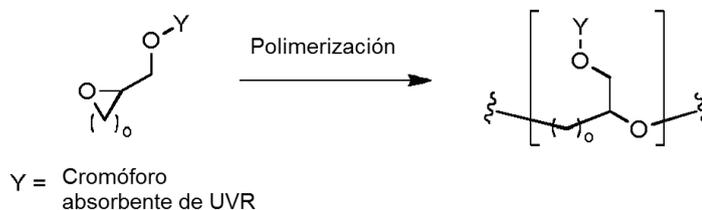
cromóforo de UV funcionalizado con amina puede reaccionar con los cloroformatos poliméricos generando un enlace carbamato entre el cromóforo de UV y el polímero.

5 Algunos de los grupos hidroxilo en la cadena principal del polímero lineal pueden permanecer después de la unión de los cromóforos de UV con funcionalidad de ácido, cloruro de ácido o isocianato. Estos grupos hidroxilo sin reaccionar se pueden usar para unir otros grupos laterales monofuncionales para mejorar las propiedades físicas y químicas del polímero. Los ejemplos de grupos hidroxilo funcionales reactivos incluyen, pero sin limitación, cloruros ácidos e isocianatos. Los ejemplos específicos de grupos laterales hidroxilo funcionales reactivos incluyen cloruro de palmitoilo e isocianato de estearilo. Otros ejemplos de grupos que pueden estar colgantes de polímeros que son
10 sitios para la unión covalente de cromóforos de UV incluyen, pero sin limitación, alquenos, aminas y ácidos carboxílicos conjugados.

La cadena principal de poliéter puede ser un poliglicerol con grupos hidroxilo o grupos hidrófobos colgantes, tales como un éster de poliglicerilo, por ejemplo, monoestearato de decaglicerilo vendido con el nombre comercial
15 POLYALDO 10-1-S de Lonza en Allendale, NJ o monoestearato de tetradecaglicerilo vendido con el nombre comercial POLYALDO 14-1-S de Lonza en Allendale, NJ. Los grupos hidroxilo colgantes pueden hacerse reaccionar con un cromóforo de UV que contiene un grupo funcional complementario como se ha descrito anteriormente para obtener un poliéter absorbente de UV. En esta realización, la composición polimérica será, por ejemplo, el producto de reacción de un éster de poliglicerol y un cromóforo de UV que tiene un grupo funcional adecuado para la unión
20 covalente a dicho éster de poliglicerol. Los grupos funcionales adecuados en el cromóforo de UV incluyen carboxilatos, isocianatos, entre otros grupos funcionales discutidos previamente. La composición polimérica resultante puede incluir un poliéter lineal absorbente de UV que tiene la unidad de repetición mostrada en la FÓRMULA IIB. La composición polimérica resultante puede incluir además algunos componentes no lineales (por ejemplo, componentes cíclicos) también, dependiendo del porcentaje de material lineal presente en el poliglicerol.

25 Como se ha descrito anteriormente, la síntesis de polímeros funcionalizados, tales como los de la FÓRMULA IIIC, también podría lograrse mediante la polimerización de cromóforos de UV modificados covalentemente con grupos de éter cíclicos (polimerización directa). Esto se ilustra en la FÓRMULA VII, en la que Y representa un cromóforo de UV y o es una característica del tamaño del anillo del monómero de éter cíclico.

30 Como un experto en la técnica reconocerá el producto de reacción para hacer que el poliéter absorbente de UV pueda incluir no solo la composición polimérica, sino que también puede incluir algunos sin reaccionar/no polimerizados.



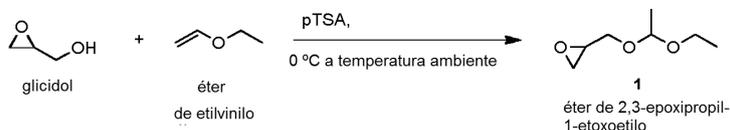
35 **FÓRMULA VII. CROMÓFORO DE UV DE POLIMERIZACIÓN DIRECTA UNIDO A ÉTER CÍCLICO**

Los polímeros absorbentes de UV descritos en el presente documento son útiles en aplicaciones en las que se desea la absorción de UV. Por ejemplo, el polímero puede ser útil para combinarse con un vehículo cosméticamente aceptable adecuado para aplicaciones cosméticas o combinar el polímero absorbente de UV con otros materiales para reducir la degradación por UV de los materiales (es decir, fundir el material con el polímero absorbente de UV o recubrir el material con el polímero absorbente de UV). La incorporación de polímeros de la presente invención en
40 tales composiciones puede proporcionar SPF mejorado (principalmente absorbancia de UVB), PFA potenciada (principalmente absorbancia de UVA) o potenciación de ambos. El vehículo tópico cosméticamente aceptable es adecuado para aplicación tópica en la piel humana y puede incluir, por ejemplo, uno o más vehículos, tales como agua, etanol, isopropanol, emolientes, humectantes y / o uno o más tensioactivos / emulsionantes, fragancias, conservantes, polímeros a prueba de agua e ingredientes similares de uso habitual en formulaciones cosméticas. Como tal, el polímero absorbente de UV puede formularse usando ingredientes conocidos en la técnica en forma de
45 aerosol, loción, gel, barra u otras formas de producto. De forma similar, se puede proteger la piel humana de la radiación UV aplicando tópicamente una composición que comprende el polímero absorbente de UV.

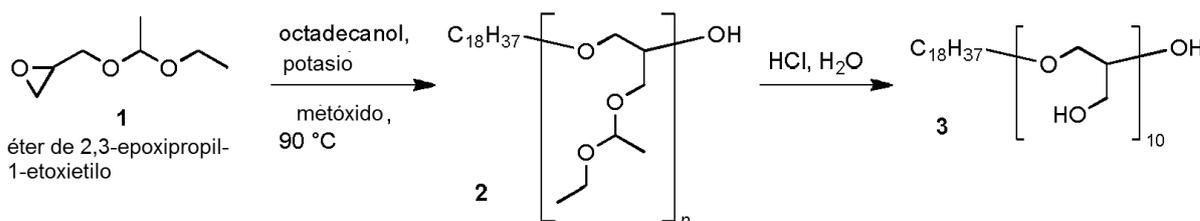
Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los principios y la práctica de la presente invención, aunque no están limitados a los mismos.

Ejemplos**Ejemplo 1. Síntesis de una forma protegida de glicidol.**

5

**FÓRMULA VIII SÍNTESIS DE MONÓMERO DE EPÓXIDO PROTEGIDO**

10 La síntesis del monómero de epóxido protegido **1** se realizó como se ilustra en la FÓRMULA VIII utilizando una
 15 variación de un procedimiento descrito en la literatura (Fitton, A. et. al. Synthesis 1987, 1987, 1140–1142). Se
 añadieron glicidol (53 ml, 0,80 moles) y éter de etilvinilo (230 ml, 2,40 moles, destilado inmediatamente antes de la
 reacción) a un matraz de fondo redondo de 500 ml y 2 bocas que contenía una barra de agitación magnética. El
 20 matraz se equipó con un tabique y un adaptador de termómetro; se insertó un termómetro en el adaptador y se
 colocó de manera tal que el bulbo se sumergió en el líquido. El matraz se sumergió en un baño de salmuera / hielo;
 la mezcla se agitó magnéticamente. Cuando la temperatura interna era de 0 °C, se añadió hidrato de ácido p-
 25 toluenosulfónico (pTSA H₂O, 1,43 g, 7,5 mmol) en pequeñas porciones mientras se agitaba enérgicamente. Al
 agregar cada porción de pTSA, la temperatura de la solución aumentó bruscamente; la velocidad de adición fue lo
 suficientemente lenta como para evitar que la temperatura de la solución aumentara por encima de 20 °C. La porción
 final de pTSA se añadió ~ 5 horas después de la adición de la porción inicial, y no produjo exotermia; la
 30 cromatografía en capa fina de la mezcla de reacción no reveló glicidol residual después de la adición final de pTSA.
 La mezcla de reacción se transfirió a un embudo de decantación; se vertió NaHCO₃ acuoso saturado (230 ml) en el
 embudo lentamente. La mezcla se agitó, se dejaron separar las capas y la capa orgánica se eliminó, se secó sobre
 sulfato de sodio y se filtró a través de papel. La solución se concentró mediante evaporación rotatoria, a continuación
 se destiló al vacío (destilación a 60 °C a 8 torr) proporcionando monómero de epóxido protegido **1** (79,38 g) como
 un aceite transparente. El análisis de RMN se realizó en un espectrómetro Varian Unity Inova 400 MHz (¹H) a 30 °C;
 los desplazamientos químicos se indican en partes por millón (ppm) en la escala δ, y se mencionaron como picos de
 35 disolvente protonado residual o tetrametilsilano. Los espectros obtenidos en DMSO-*d*₆ se indicaron con respecto a
 (CHD₂)(CD₃)SO en δ_H 2,50. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 4,76 (quin, *J* = 5,2 Hz, 1 H), 3,81 (dd, *J* = 11,5, 3,3 Hz,
 1 H), 3,60 - 3,74 (m, 3 H), 3,38 - 3,60 (m, 4 H), 3,10 - 3,20 (m, 2 H), 2,81 (ddd, *J* = 5,1, 4,0, 1,3 Hz, 2 H), 2,63 (ddd, *J* =
 14,6, 5,1, 2,7 Hz, 2 H), 1,33 (dd, *J* = 6,2, 5,4 Hz, 6 H), 1,21 (td, *J* = 7,1, 1,3 Hz, 6 H).

Ejemplo 2A: Síntesis de políglicerol lineal**FÓRMULA IX. SÍNTESIS DE POLÍMERO DE POLIÉTER LINEAL**

35 Polimerización del monómero de epóxido protegido **1** se logró como se ilustra en la FÓRMULA IX. Se añadió 1-
 octadecanol (27,76 g, 102,6 mmol) a un matraz de fondo redondeo de 2 bocas de 250 ml secado al horno que
 contenía una barra de agitación magnética. El matraz se equipó con un adaptador de entrada de nitrógeno y un
 40 tabique de caucho. Se añadió metóxido de potasio (25 % en peso en metanol (MeOH), 6,06 ml, 20,52 mmol) al
 matraz mediante una jeringa a través del tabique. El matraz de fondo redondo se sumergió en un baño de aceite que
 se había precalentado a 90 °C. El tabique se perforó con una aguja de calibre 18 y el material en el matraz se agitó
 bajo una corriente constante de gas nitrógeno durante 1 hora, tiempo durante el cual el alcohol se derritió y el
 45 metanol se evaporó del matraz. El septo se reemplazó por un embudo de adición ecualizador de presión que
 contenía el monómero **1** (151 g, 1,04 moles). El embudo se selló con un tabique de goma. El monómero **1** se añadió
 gota a gota a la mezcla agitada; la mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante 15 horas. En refrigeración, esto
 proporcionó poliéter crudo **2** como un aceite de color marrón claro y ligeramente viscoso que se usó en reacciones
 50 posteriores sin purificación adicional. RMN ¹H (400 MHz, CLOROFORMO-*d*) δ ppm 4,48 - 4,80 (m, 10 H), 3,25 - 3,97
 (m, 70 H), 1,41-1,64 (m, 2 H), 1,23 - 1,40 (m, 60 H), 1,09 - 1,23 (m, 30 H), 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 3 H).

50

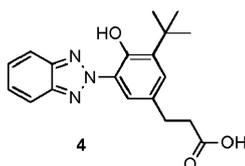
La cromatografía de permeación en gel (GPC) para la determinación del peso molecular se realizó a 35 °C en un módulo de separación Waters Alliance 2695 (Waters, Milford, MA) a un caudal de 0,5 ml / min de THF (estabilizado con 0,025 % de BHT). El 2695 estaba equipado con dos columnas de GPC en serie (Waters Corp HR 0.5 y HR3) con dimensiones de 7,8 × 300 mm con un tamaño de partícula de 5 µm) y un detector de índice de refracción Waters modelo 410. Los pesos moleculares de las muestras se determinaron por comparación con patrones de poliestireno. Los patrones se prepararon pesando 1-2 mg de cada polímero de poliestireno (PS) en un vial de 2 ml con disolvente de THF (2 patrones por vial); las muestras se filtraron (0,22 µm) antes del análisis. Los patrones de poliestireno abarcaron un intervalo entre 70,000 a 600 Daltons y fueron fabricados por tres proveedores (Polymer Standards Service-USA, Phenomenex y Shodex). La curva de calibración resultante proporcionó un $r^2 = 0,9999$. Las muestras experimentales se disolvieron en THF a una concentración de 3 - 5 mg / ml y se filtraron (0,22 µm) antes del análisis. Análisis mediante GPC (THF) para el polímero **2**: M_w 1724.

El poliéter crudo **2** se transfirió con tetrahidrofurano (THF, ~ 500 ml) a un matraz de fondo redondo de 1 l que contenía una barra de agitación magnética. Se añadió HCl acuoso concentrado (37 %, 20 ml) a la mezcla de reacción agitada mediante una pipeta de vidrio. Después de 16 horas, la mezcla de reacción se concentró por evaporación rotatoria hasta un aceite que se diluyó con metanol a ~ 500 ml. A la solución agitada enérgicamente se añadió NaHCO₃ sólido en porciones, causando una cantidad importante de burbujas. Cuando la adición de NaHCO₃ no produjo más burbujas (la cantidad total de NaHCO₃ añadido fue 107 g), la mezcla se filtró a través de papel para eliminar el NaHCO₃ sólido. El filtrado se concentró mediante evaporación rotatoria, proporcionando poliglicerol lineal **3** como una espuma de color tostado. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 4,43 (s ancho, 11 H), 3,20 - 3,70 (m, 52 H), 1,38 - 1,55 (m, 2 H), 1,23 (s, 30 H), 0,85 (t, $J = 7.0$ Hz, 3 H).

Ejemplo 2B: Síntesis de poliglicerol lineal.

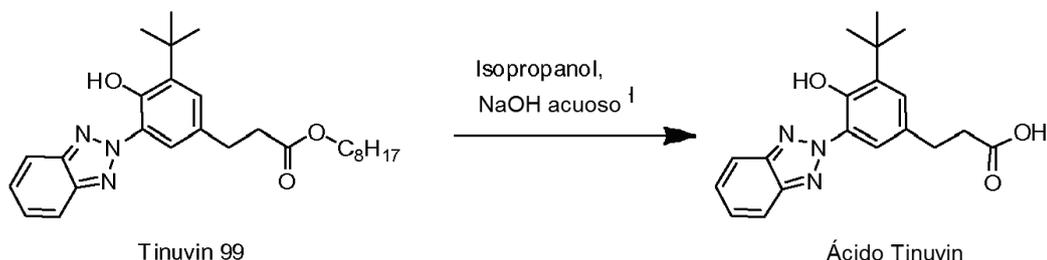
Se transfirió un lote diferente de polímero crudo protegido **2** (260 g) y metanol (calidad ACS, 1,25 l) a un matraz de fondo redondo de 2 litros y 2 bocas. Al matraz se añadió resina de intercambio iónico ácida de forma H⁺ seca (Dowex DR-2030 de Aldrich, 446483; 100,3 g) La boca central del matraz estaba equipada con un adaptador para agitación mecánica y una paleta; la boca lateral del matraz estaba equipada con un adaptador de destilación refrigerado por agua. El matraz de reacción se sumergió en un baño de aceite. Con agitación mecánica enérgica, la mezcla de reacción se calentó a ebullición (temperatura del baño de aceite de 85 °C). El metanol (y el éter metílico resultante de la eliminación de los grupos protectores) se destiló del matraz. Después de recoger 750 ml de metanol, se añadió una porción adicional de metanol (750 ml) a la mezcla de reacción. Se dejaron destilar otros 750 ml de metanol del matraz. Se añadió carbón decolorante a la mezcla de reacción caliente. La mezcla se agitó brevemente y luego se filtró a través de papel. El filtrado se concentró mediante evaporación rotatoria. El disolvente residual se eliminó al vacío, proporcionando el poliglicerol lineal final como una espuma amarillenta (107 g).

Ejemplo 3A. Síntesis del cromóforo de carboxilato de benzotriazol.

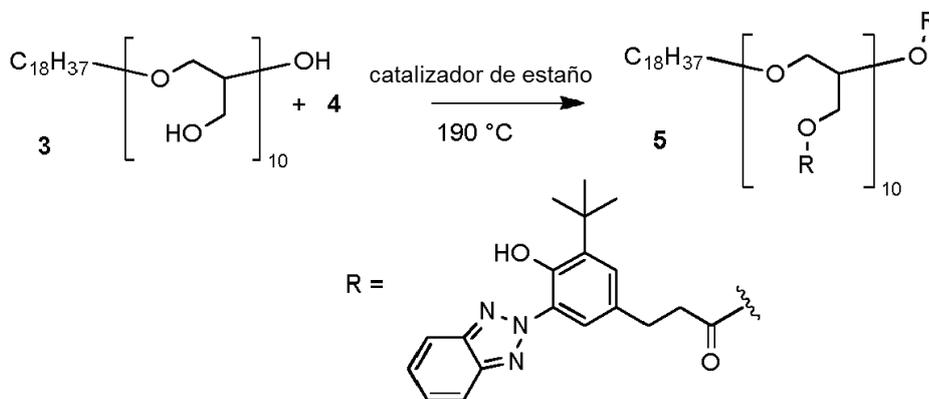


40 **FÓRMULA X. CARBOXILATO DE BENZOTRIAZOL**

El éster de polietilenglicol de 3-[3-(2H-1,2,3-benzotriazol-2-il)-5-*terc*-butil-4-hidroxifenil]propanoato (un cromóforo vendido con el nombre comercial TINUVIN 213 por BASF Corporation, Wyandotte, Michigan) (81.0 g) se añadió a un matraz de fondo redondo de 2 l que contenía una barra de agitación magnética. Se añadió EtOH (600 ml) al matraz mediante un embudo y la mezcla se agitó hasta que fue homogénea. Se disolvió hidróxido sodico (NaOH, 30,8 g) en H₂O (400 ml); la solución básica se transfirió a un embudo de adición encima del matraz de 2 l. La solución de NaOH se añadió lentamente a la mezcla agitada; la solución turbia de color ámbar claro se volvió inmediatamente transparente y de color naranja oscuro. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La solución se concentró por evaporación rotatoria para eliminar la mayor parte del EtOH. El aceite naranja resultante se diluyó a 1.400 ml con H₂O. La mezcla se agitó mecánicamente y se acidificó a ~ pH 1 mediante la adición de HCl ac. 1M (~ 700 ml). El precipitado blanco resultante se filtró y prensó para eliminar el agua, luego se recristalizó en EtOH. La primera cosecha de cristales fueron agujas largas, finas e incoloras. El sobrenadante se eliminó y se concentró por evaporación rotatoria; una segunda cosecha de material se aisló como un sólido amorfo de color blanco. Las dos cosechas se combinaron y se secaron en un horno de vacío durante la noche proporcionando un cromóforo de UV que tenía un grupo carboxilato, específicamente carboxilato de benzotriazol **4**, ácido 3-(3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-5-(*terc*-butil)-4-hidroxifenil)propanoico (37,2 g) como un sólido de color blanco; la estructura se ilustra en la FÓRMULA X. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 11,25 (s ancho, 1 H), 8,00 - 8,20 (m, 2 H), 7,95 (d, $J = 2,1$ Hz, 1 H), 7,50 - 7,67 (m, 2 H), 7,28 (d, $J = 2,1$ Hz, 1 H), 2,87 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 2,56 (t, $J = 7,5$ Hz, 2 H), 1,45 (s, 9 H).

Ejemplo 3B. Síntesis del cromóforo de carboxilato de benzotriazol.

5 A un matraz de fondo redondo de 3 l de una sola boca que contenía una barra de agitación magnética se añadió ácido benconopropanoico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, ésteres de alquilo C7-9 lineal y
 10 ramificados, disponibles comercialmente como TINUVIN 99 de BASF (120 g, 265,7 mmol). Se añadió isopropanol (900 ml, calidad ACS) al matraz y la mezcla resultante se agitó hasta la disolución completa. Se disolvió hidróxido
 15 sódico (36 g, 900 mmol) en 600 ml de agua destilada y la solución se añadió a la mezcla de reacción. La mezcla opaca resultante, que en 40 minutos se convirtió en una solución de color naranja transparente, se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, y después se añadió lentamente a una mezcla agitada enérgicamente de isopropanol (1.800 ml, calidad ACS) y HCl 1N (1.200 ml) enfriada a 10-15 °C. El sólido blanco precipitado se filtró, se lavó con 1,2 l de mezcla de isopropanol-HCl 1:1, se suspendió en 2 l de HCl 0,25 N, se agitó durante 1 hora, se filtró y se secó a 90 °C en un horno de vacío durante la noche. El cromóforo de UV resultante que tiene un grupo carboxilato, específicamente un carboxilato de benzotriazol 4 (37,2 g) se obtuvo como un sólido de color amarillo claro, 85 g, 94,5 %.

Ejemplo 4. Esterificación de la cadena principal de poliéter con carboxilato de benzotriazol.**FÓRMULA XI ESTERIFICACIÓN DE POLIGLICEROL CON CARBOXILATO DE BENZOTRIAZOL**

25 La FÓRMULA XI ilustra la esterificación de poliglicerol 3 con carboxilato de benzotriazol 4 usando estaño catalítico. El poliglicerol lineal 3 del Ejemplo 2A (5,52 g, 60,1 miliequivalentes de hidroxilo) se disolvió en metanol y se transfirió a un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 500 ml. El metanol se eliminó usando evaporación rotatoria; se añadió al matraz carboxilato de benzotriazol 4 (20,38 g, 60,1 mmol) y una barra de agitación magnética. El matraz se equipó con un adaptador de entrada de nitrógeno y un adaptador de destilación al vacío con un matraz receptor de 100 ml. El matraz se colocó al vacío (<1 Torr) durante 1 hora, después se rellenó con gas nitrógeno. El adaptador de la entrada se retiró del matraz de 500 ml; se añadió hexanoato de etilo de estaño (II) (49 µl, 0,15 mmol) al matraz mediante una jeringa bajo una corriente de nitrógeno. El aparato se volvió a ensamblar y se sumergió en un baño de aceite precalentado a 200 °C. Cuando la mayor parte del sólido se había derretido, el baño de aceite se enfrió a 190 °C. La reacción se agitó bajo un flujo de nitrógeno durante 16 horas. Mientras se mantenía la temperatura y la agitación, el matraz de reacción se colocó después al vacío (<1 Torr) durante 24 horas adicionales. A continuación,
 35 se rellenó el aparato con nitrógeno y se enfrió a temperatura ambiente. El material se fracturó mediante congelación y se pulverizó usando un mortero y la mano. El polvo se disolvió en una cantidad mínima de THF. Se añadieron

metanol (900 ml) y una barra de agitación magnética a un matraz Erlenmeyer; el matraz se sumergió en un baño de hielo. La solución de THF se añadió al metanol con agitación enérgica; el precipitado resultante se aisló mediante filtración al vacío. El disolvente residual se eliminó al vacío durante la noche, proporcionando el poliglicerol lineal **5** (18,7 g) como un sólido blanquecino. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11,71 (s a, 9 H), 8,03 (s a, 9 H), 7,80 (s a, 18 H), 7,28 - 7,48 (m, 18 H), 7,12 (s a, 9 H), 5,19 (s a, 1 H), 3,98 - 4,46 (m a, 20 H), 3,21 - 3,61 (m a, 32 H), 2,91 (s a, 18 H), 2,67 (s a, 18 H), 1,38 - 1,51 (m, 85 H), 1,13 - 1,35 (m, 28 H), 0,87 (t, *J* = 6.6 Hz, 3 H). GPC (THF): *M_w* 3299; *M_n* 2913.

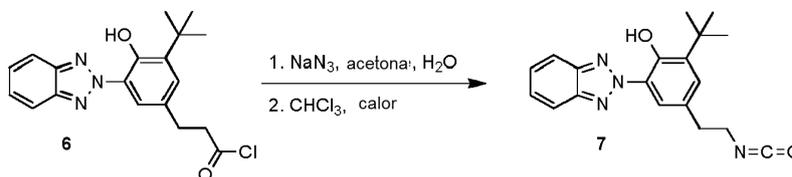
Ejemplo 5. Conversión de carboxilato de benzotriazol en cloruro ácido cloruro (3-(3-(2H-benzo [d][1,2,3]triazol-2-il)-5-(*terc*-butil)-4-hidroxifenil)propanoilo).



FÓRMULA XII CONVERSIÓN DE CARBOXILATO DE BENZOTRIAZOL EN CLORURO DE ÁCIDO DE BENZOTRIAZOL

La conversión del ácido benzotriazol carboxílico **4** en el cloruro de ácido de benzotriazol **6** correspondiente se ilustra en la FÓRMULA XII. Se añadió carboxilato de benzotriazol **4** (50 147 mmol, sintetizados como se describe en el Ejemplo 3) a un matraz de 3 bocas de 1.000 ml que contenía una barra de agitación magnética; el matraz estaba equipado con un condensador de reflujo, entrada de nitrógeno y tabique de caucho. Se transfirió tolueno anhidro (~ 500 ml) al matraz mediante una cánula a través del tabique. Se transfirió cloruro de tionilo (16,1 ml, 221 mmol) al matraz mediante una jeringa; luego se añadió dimetilformamida (2,7 ml) al matraz mediante una jeringa. El matraz se sumergió en un baño de aceite ajustado a 80 °C; la suspensión se agitó; los sólidos comenzaron a dispersarse, dando finalmente una solución transparente. Después de aproximadamente 4 horas, la mezcla de reacción se dejó enfriar, se transfirió a un matraz de fondo redondo y se concentró por evaporación rotatoria. El aceite resultante se trituró con hexanos, proporcionando un sólido beige. La suspensión de material se recristalizó añadiendo hexanos adicionales y calentando a reflujo, filtrando a través de papel, y enfriando lentamente a temperatura ambiente con agitación. Los cristales de color beige resultantes se filtraron y secaron al vacío a 50 °C. El filtrado se concentró y se recristalizó una segunda vez, proporcionando una segunda cosecha de cristales; la masa de las cosechas combinadas de cloruro de ácido de benzotriazol **6** fue 44,7 gramos. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 11,88 (s, 1 H), 8,16 (d, *J* = 2,2 Hz, 1 H), 7,91 - 7,98 (m, 2 H), 7,47 - 7,54 (m, 2 H), 7,21 (d, *J* = 2,2 Hz, 1 H), 3,29 (t, *J* = 7,5 Hz, 2 H), 3,07 (t, *J* = 7,5 Hz, 2 H), 1,50 - 1,53 (s, 9 H).

Ejemplo 6. Conversión de cloruro de ácido de benzotriazol en isocianato(2-(3-(2H-benzo [d][1,2,3]triazol-2-il)-6-(*terc*-butil)-4-isocianatoetil)fenol).

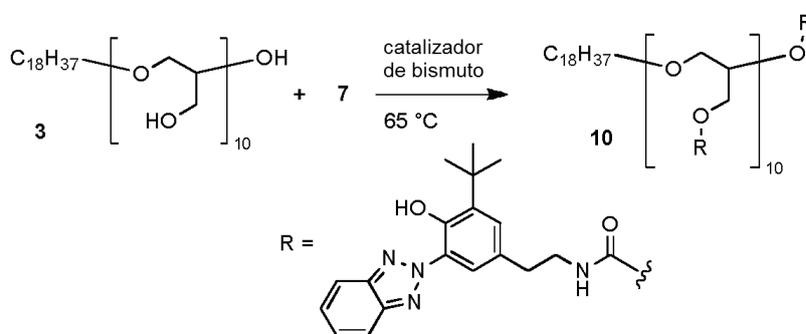


FÓRMULA XIII. CONVERSIÓN DE CLORURO ÁCIDO EN ISOCIANATO

La síntesis de un isocianato de benzotriazol **7** adecuado para el acoplamiento a grupos funcionales colgantes se ilustra en la FÓRMULA XIII. Cuidadosamente se transfirió azida sódica (NaN₃, 2,5 g, 38 mmol; ¡PRECAUCIÓN! NaN₃ es un veneno peligroso) a un matraz de fondo redondo de 500 ml de una sola boca que contenía una barra de agitación magnética. Se añadió agua desionizada (20 ml) al matraz; proporcionando el NaN₃ disuelto con mezcla una solución transparente. El matraz se sumergió en un baño de hielo. Se transfirieron cloruro de ácido **6** (7,0 g 20 mmol) y acetona anhidra (45 ml) a un embudo de adición ecualizador de presión en una caja para guantes con atmósfera de N₂ a presión positiva. El cloruro de ácido se disolvió en la acetona con agitación suave, proporcionando una solución de color amarillo transparente. El embudo de adición con cloruro de ácido de benzotriazol **6** se ajustó en el matraz con la solución acuosa de NaN₃; la parte superior del embudo de adición se equipó con un adaptador de N₂ conectado a un colector de gas de vacío. Gota a gota se añadió la solución de cloruro de ácido de benzotriazol

6 a la solución de NaN_3 . Después de la adición de varias gotas, comenzó a aparecer un precipitado blanco, suspendido en la solución acuosa. La adición de cloruro de ácido de benzotriazol **6** se completó en 30 minutos; la mezcla se continuó durante 20 minutos en el baño de hielo. Se añadió agua (30 ml) a la suspensión blanca resultante; los sólidos se recogieron por filtración a través de un embudo de vidrio sinterizado al vacío. El sólido blanco se transfirió a un embudo de decantación, seguido de CHCl_3 (185 ml). El matraz se agitó y se permitió la separación de las capas. La fase orgánica inferior se eliminó de la capa acuosa pequeña y se secó sobre Na_2SO_4 . Se filtró la solución; el filtrado se colocó en un matraz de fondo redondo de 500 ml de una boca que contenía una barra de agitación magnética; el matraz se equipó con un condensador de reflujo con un adaptador de la entrada de nitrógeno y se sumergió en un baño de aceite. La solución se calentó lentamente a reflujo durante 30 minutos. La temperatura final del baño de aceite fue de 65 °C. Como la temperatura del baño de aceite superó los 55 °C, el burbujeo fue evidente en la solución. La reacción se dejó a reflujo durante un total de 90 minutos. Después, se retiró el CHCl_3 mediante evaporación rotatoria; el aceite resultante cristalizó durante la noche en reposo, proporcionando el isocianato de benzotriazol **7** (5,8 g) como un sólido ligeramente gris. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 11,91 (s, 1 H), 8,18 (d, $J = 1,9$ Hz, 1 H), 7,91 - 7,92 (m, 2 H), 7,47 - 7,53 (m, 2 H), 7,23 (d, $J = 2,1$ Hz, 1 H), 3,59 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 2,96 (t, $J = 6,9$ Hz, 2 H), 1,52 (s, 9 H).

Ejemplo 7. Acoplamiento de isocianato a poliglicerol.



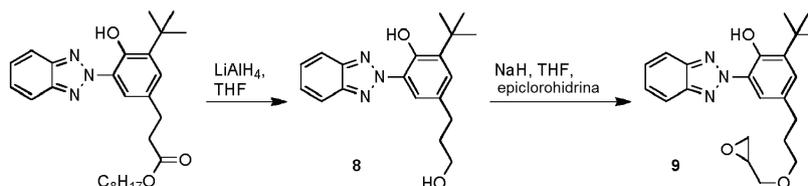
20

FÓRMULA XIV. REACCIÓN DE POLIGLICEROL CON ISOCIANATO

La reacción de poliglicerol lineal **3** con isocianato de benzotriazol **7** se ilustra en la FÓRMULA XIV. Una solución de poliglicerol **3** en metanol se concentró mediante evaporación rotatoria; el disolvente residual se eliminó en un horno de vacío durante la noche a 75 °C. Se añadió el polímero (2,22 g, 24,1 miliequivalentes de hidroxilo) a un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 100 ml que contenía una barra de agitación magnética. Se añadieron al matraz isocianato **7** (7,65 g, 22,7 mmol), catalizador de bismuto (25 mg, un complejo de carboxilato de bismuto vendido con el nombre comercial BICAT 8210 de Shepherd Chemical, Norwood, OH) y THF (17,4 ml, secados sobre tamices moleculares de 3 ángstrom). El matraz se introdujo en un baño de aceite calentado a 65 °C y se equipó con una entrada de gas. La mezcla de reacción se agitó durante 5 horas en atmósfera de nitrógeno, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se usó FTIR para confirmar la desaparición del pico fuerte de isocianato a 2250 cm^{-1} . La mezcla de reacción se vertió en 160 ml de metanol, dando como resultado un precipitado de color tostado. El metanol se separó por decantación y el producto se lavó en el matraz con metanol (2 x 75 ml). El disolvente residual se eliminó en un horno de vacío durante la noche a 60 °C; el material se molió hasta obtener un polvo fino.

35

Ejemplo 8. Síntesis de un cromóforo de epóxido para el método de polimerización directa.



40

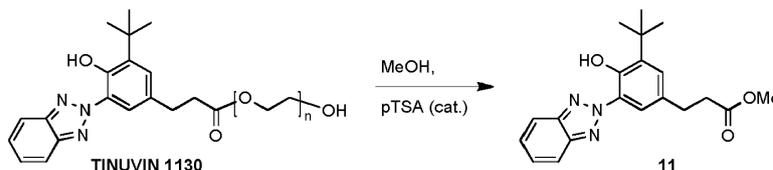
FÓRMULA XV. SÍNTESIS DE MONÓMERO DE CROMÓFORO DE EPÓXIDO

La síntesis de un monómero de epóxido **9** portador de un cromóforo de benzotriazol se ilustra en la FÓRMULA XV. Una solución de hidruro de litio y aluminio (LAH) en THF (1 M, 250 ml) se transfirió mediante cánula en atmósfera de nitrógeno a un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 500 ml secado al horno que contenía una barra de agitación magnética y equipado con un tabique de caucho y embudo de adición ecualizador de presión. El matraz de reacción se sumergió en un baño de hielo; se inició agitación. Al embudo de adición se transfirió ácido bencenopropanoico, 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi, éster de alquilo C7-C9 lineal y ramificado que contiene 5 % en peso de acetato de 1-metoxi-2-propilo (50,06 g, un producto absorbente de UV de benzotriazol vendido con el nombre comercial TINUVIN 99-2 por BASF Corporation, Wyandotte, Michigan) y se disolvió en THF anhidro (30 ml). La solución de THF que contiene el benzotriazol se añadió gota a gota a la solución que contiene LAH; esto dio como resultado un burbujeo lento. Una vez completada la adición, se canuló una porción adicional de solución de LAH (100 ml) en el matraz de reacción. La reacción se dejó calentar hasta la temperatura ambiente con agitación. Después de 2 horas, la mezcla de reacción se vertió en un matraz Erlenmeyer de 1 litro que se sumergió en un baño de hielo. La solución se agitó mecánicamente mientras se agregaba agua (~ 60 ml) lentamente para inactivar cualquier LAH residual (PRECAUCIÓN EXTREMA: La inactivación de de LAH con agua es exotérmica y libera grandes cantidades de gas H₂ altamente inflamable). Cuando se inactivó el LAH (sin que se libere gas adicional con agua adicional), la suspensión gris se diluyó a 1 l con HCl acuoso 1M. Esta solución se transfirió a un embudo de decantación de 2 l y se extrajo con acetato de etilo (1 x 400 ml, luego 2 x 50 ml). Las capas de acetato de etilo combinadas se lavaron con salmuera (1 x 400 ml), se secaron sobre Na₂SO₄, después se filtraron a través del papel. El disolvente se eliminó primero mediante evaporación rotatoria y luego en un horno de vacío durante la noche proporcionando alcohol benzotriazol **8** (42,16 g) como un sólido de color beige con un fuerte olor desagradable. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11,75 (s, 1 H), 8,15 (d, J = 2,1 Hz, 1 H), 7,88 - 7,99 (m, 2 H), 7,43 - 7,52 (m, 2 H), 7,22 (d, J = 2,1 Hz, 1 H), 3,75 (m, 2 H), 3,62 (s a, 1 H), 2,77 (t, J = 7,7 Hz, 2 H), 1,91 - 2,06 (m, 2 H), 1,52 (s, 9 H).

Se añadió hidruro de sodio (6,0 g, 250 mmol) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml secado al horno que contenía una barra de agitación magnética. El matraz se equipó con un embudo de adición ecualizador de presión, un adaptador de entrada de nitrógeno y un tabique de caucho. Al matraz se añadió THF anhidro (300 ml) mediante una cánula en atmósfera de nitrógeno; después, se sumergió el matraz en un baño de hielo y se inició la agitación. Al embudo de adición se añadieron alcohol de benzotriazol **8** (20,0 g, 61,5 mmol) y una pequeña barra de agitación magnética; se canuló THF en el embudo de adición y la barra de agitación se agitó para promover la disolución del alcohol en el THF. El volumen final de la solución de alcohol / THF fue de 65 ml. Esta solución se añadió gota a gota a la suspensión de hidruro de sodio agitada fría. La mezcla de reacción fría se agitó durante 1 hora, después se añadió epiclohidrina (20 ml, 256 mmol) mediante una jeringa a través del tabique. El embudo de adición se intercambió con un condensador de reflujo con entrada de nitrógeno y el matraz de fondo redondo se sumergió en un baño de aceite a 70 °C. La mezcla se agitó durante 19 horas, después, la mezcla se transfirió a un embudo de decantación con HCl acuoso 1 M (750 ml) y acetato de etilo (500 ml). Después de agitar, se descartó la capa acuosa. La capa orgánica se lavó con agua (2 x 250 ml) y salmuera (1 x 250 ml) y luego se secó sobre Na₂SO₄. El filtrado se concentró mediante evaporación rotatoria. El producto bruto se purificó mediante cromatografía sobre gel de sílice (hexanos / acetato de etilo 6:1). Las fracciones que contenían el producto deseado se combinaron, se concentraron mediante evaporación rotatoria; el disolvente residual se eliminó al vacío durante la noche, proporcionando el monómero de epóxido **9** portador de un cromóforo de benzotriazol (7,35 g) como un sólido de color beige. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11,77 (s, 1 H), 8,14 (d, J = 1,9 Hz, 1 H), 7,85 - 8,00 (m, 2 H), 7,41 - 7,53 (m, 2 H), 7,21 (d, J = 1,9 Hz, 1 H), 3,74 (dd, J = 11,5, 3,1 Hz, 1 H), 3,57 (ddt, J = 19,8, 9,3, 6,4 Hz, 2 H), 3,43 (dd, J = 11,5, 5,8 Hz, 1 H), 3,19 (ddt, J = 5,8, 4,0, 2,9 Hz, 1 H), 2,82 (a, T, J = 4,7 Hz, 1 H), 2,76 (a, T, J = 7,7 Hz, 2 H), 2,64 (dd, J = 5,1, 2,6 Hz, 1 H), 1,93 - 2,04 (m, 2 H), 1,52 (s, 9 H).

Ejemplo 9. Esterificación de poliglicerol alternativo con ácido de benzotriazol.

A un matraz de fondo redondo de 100 ml de 2 bocas con una barra de agitación magnética se transfirieron un poliglicerol parcialmente esterificado con ácido esteárico ((2,5 g, 19,8 miliequivalentes de hidroxilo; monoestearato de tetradecaglicerilo vendido con el nombre comercial POLYALDO 14-1-S de Lonza, Allendale, NJ) y carboxilato de benzotriazol **4** (8,8 g, 23,8 mmol). El matraz se equipó con un adaptador de entrada de nitrógeno y un adaptador de destilación con un matraz receptor de 100 ml. El aparato se colocó al vacío durante una hora, después se rellenó con nitrógeno. Se retiró el cabezal de destilación y se añadió hexanoato de etilo de estaño (II) (50 µl) al matraz de reacción mediante una jeringa bajo flujo de nitrógeno. El aparato se volvió a ensamblar, después se purgó al vacío y se rellenó con nitrógeno 3 veces. El matraz de reacción se sumergió en un baño de aceite que se calentó a 180 °C con flujo constante de nitrógeno en el matraz de 2 bocas a través del adaptador de destilación y del adaptador de vacío a la atmósfera ambiente. La reacción se agitó durante tres horas y luego se enfrió a temperatura ambiente bajo flujo de nitrógeno, proporcionando el producto, un poliglicerol absorbente de UV, como un sólido de color amarillo. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11,81 (s a, 9 H), 8,15 (s a, 2 H), 7,75 - 8,02 (s a, 4 H), 7,34 - 7,58 (s a, 4 H), 7,21 (s a, 2 H), 4,93 - 5,32 (a, 1 H), 3,17 - 4,50 (m a, 38 H), 2,86 - 3,11 (m a, 4 H), 2,54 - 2,84 (m a, 4 H), 2,31 (s a, 2 H), 1,61 (s a, 2 H), 1,50 (s a, 18 H), 1,26 (s ancho, 28 H), 0,89 (t, J = 6.3 Hz, 3 H). GPC (THF): M_w 1700; M_n 950.

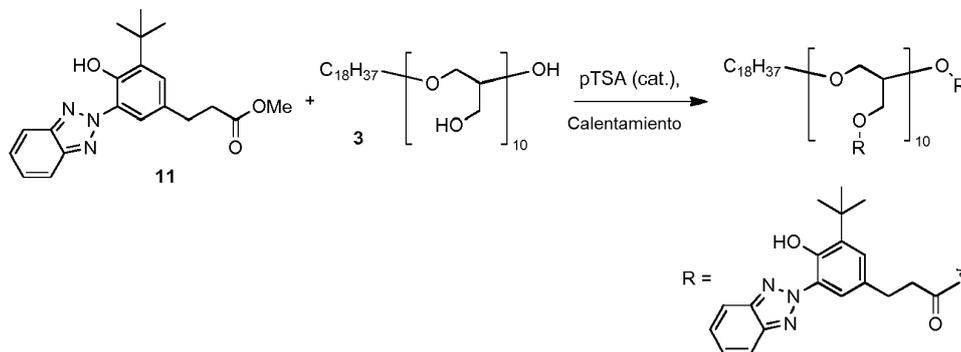
Ejemplo 10. Síntesis de éster metílico del ácido de benzotriazol.

5

FÓRMULA XVI. SÍNTESIS DE ÉSTER METÍLICO 11

La síntesis de éster metílico de benzotriazol **11** destinado a transesterificación con un polímero con grupos funcionales hidroxilo se ilustra en la FÓRMULA XVI. A un matraz de fondo redondo de 1 litro con 2 bocas que contenía una barra de agitación magnética se añadió ácido beta-[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-*terc*-butilfenil]-propiónico-poli(etilenglicol)300-éster (50,1 g; un producto absorbente de UV vendido con el nombre comercial TINUVIN 1130 por BASF Corporation, Wyandotte, Michigan). Al matraz se añadió metanol (500 ml). El matraz se sumergió en un baño de aceite; la solución se agitó. A la solución se añadió p-TSA H₂O (0,63 g). El matraz de 2 bocas se equipó con un condensador de reflujo y un tabique de caucho; la mezcla de reacción agitada se llevó a reflujo calentando el baño de aceite; el reflujo se mantuvo durante 17 horas. A continuación, el matraz se retiró del baño de aceite y se dejó enfriar a temperatura ambiente, después de lo cual el producto precipitó como un sólido blanco. El precipitado se aisló mediante filtración al vacío y después se recrystalizó en metanol; los sólidos se aislaron mediante filtración al vacío y se secaron al vacío a 80 °C, proporcionando el éster metílico de benzotriazol **11** (18,27 g) como un sólido blanco. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11,81 (s, 1 H), 8,16 (d, *J* = 2,1 Hz, 1 H), 7,90 - 7,98 (m, 2 H), 7,45 - 7,53 (m, 2 H), 7,22 (d, *J* = 2,2 Hz, 1 H), s, 3 H), 3,01 (t, *J* = 7,8 Hz, 2 H), 2,71 (t, *J* = 7,8 Hz, 2 H), 1,51 (s, 9 H).

20

Ejemplo 11. Transesterificación de éster metílico de benzotriazol con polímero de poliglicerol.

25

FÓRMULA XVII. TRANSESTERIFICACIÓN DE CON POLIGLICEROL

La transesterificación del éster metílico de benzotriazol **11** con poliglicerol **3** se ilustra en la FÓRMULA XVII. Una solución de poliglicerol **3** en MeOH se concentró mediante evaporación rotatoria; el disolvente residual se eliminó durante la noche al vacío a 75 °C. Se añadió poliglicerol **3** (1,36 g, 14,9 miliequivalentes de hidroxilo) a un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 100 ml que contenía una barra de agitación magnética. Se añadió al matraz éster metílico de benzotriazol **11** (4,24 g, 12 mmol) y pTSA·H₂O (7,1 mg). El matraz se equipó con un adaptador de entrada de nitrógeno y un adaptador de destilación con un matraz receptor de 100 ml. El matraz de reacción se sumergió en un baño de aceite y el baño de aceite se calentó a 175 °C. En 20 minutos, todos los reactivos se habían fundido. La mezcla de reacción se agitó energicamente bajo una corriente de nitrógeno durante la noche. A la mañana siguiente, el matraz se colocó al vacío; el cromóforo de UV residual se sublimó y se recogió en el adaptador de destilación. El calentamiento al vacío se continuó durante la noche. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente; el producto de poliglicerol absorbente de UV se obtuvo como un sólido vítreo de color amarillo. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11,71 (s a, 8 H), 8,05 (s a, 8 H), 7,81 (s s, 16 H), 7,36 (s a, 16 H), 7,14 (s a, 8 H), 5,06 - 5,32 (s a, 1 H), 3,86 - 4,57 (m, 16 H), 3,15 - 3,82 (m, 30 H), 2,92 (s a, 16 H), 2,68 (s a, 16 H), 1,45 (s a, 76 H), 1,24 (s a, 28 H), 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 3 H).

40

Puede verse a partir de los Ejemplos 1-11 que la caracterización analítica de los poliéteres absorbentes de UV resultantes era consistente con las estructuras esperadas. El análisis por HPLC de los polímeros descritos en los ejemplos proporcionó evidencia de que los métodos de polimerización descritos dieron como resultado concentraciones bajas del monómero absorbente de UV residual.

45

Ejemplo 12. Resumen de resultados de SPF

Se realizaron mediciones del factor de protección solar (SPF) para los polímeros absorbentes de UV utilizando el siguiente método de prueba de protección solar *in vitro*. Las muestras de polímero se midieron en viales de vidrio de 8 ml. Al vial se añadieron benzoatos de alquilo de C₁₂ a C₁₅ mixtos (un disolvente de aceite cosmético vendido con el nombre comercial FINSOLV TN por Innospec, Newark, NJ) para alcanzar la solución de polímero en porcentaje de peso deseado. Se añadió al vial una barra de agitación magnética, que luego se selló con un tapón de rosca revestido de teflón. La solución de polímero / aceite se agitó en un bloque de reacción de aluminio a 100 °C hasta que fue homogénea. Una vez enfriada, se aplicaron 32 mg de la solución de polímero a una placa de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (un sustrato de prueba vendido con el nombre comercial HELIOPLATE HD6 por Helioscience, Marsella, Francia). La solución se extendió uniformemente sobre la placa usando un dedo usando una cama de látex hasta que el peso de la muestra en la placa disminuyó a 26 mg. La transmisión basal se midió usando una placa de HD6 tal como se recibió del fabricante. La absorbancia se midió usando un analizador de transmisión UV Labsphere UV-1000S calibrado (Labsphere, North Sutton, N.H., EE. UU.). Se usaron las medidas de absorbancia para calcular los índices de SPF. El SPF se calculó usando métodos conocidos en la técnica. La ecuación usada para el cálculo del SPF se describe mediante la ecuación 1.

$$SPF_{in vitro} = \left[\int E(\lambda) I(\lambda) d\lambda \right] / \left[\int E(\lambda) I(\lambda) 10^{-A_0(\lambda)} (d\lambda) \right] \quad (1)$$

en la que:

E (λ) = Espectro de acción de eritema

I (λ) = irradiancia espectral recibida de la fuente de UV

A₀(λ) = absorbancia monocromática media de la capa del producto de prueba antes de la exposición a los rayos UV

dλ = paso de longitud de onda (1 nm)

y las integraciones se realizan cada una en el intervalo de longitud de onda de 290 nm a 400 nm.

Los resultados de las pruebas de SPF *in vitro* de los polímeros descritos en los Ejemplos 4, 7 y 9 [% en peso en FINSOLV TN, valor medio del SPF] se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

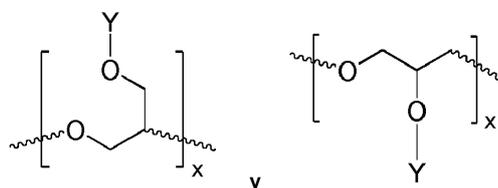
Polímero del ejemplo n.º	Concentraciones del polímero (% en peso)	SPF	STDEV
7	40	25	
4	40	32	11
9	40	31	8

Se puede ver que los poliéteres absorbentes de UV descritos eran solubles en aceites de uso habitual en aplicaciones cosméticas tópicas. Adicionalmente, se demostró que las soluciones de polímeros en estos aceites mostraron valores de SPF adecuados usando métodos de prueba de SPF *in vitro*.

REIVINDICACIONES

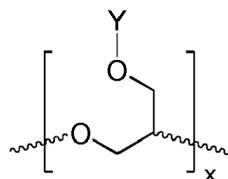
1. Una composición polimérica que comprende un poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende un cromóforo de UV unido químicamente, en el que el poliéter lineal absorbente de rayos ultravioleta tiene una cadena principal que no está ramificada y el cromóforo de UV es un grupo colgante unido a la cadena principal del poliéter, y el cromóforo de UV se selecciona del grupo que consiste en triazinas, benzotriazoles, triazoles, alcanforos, dibenzoilmetanos, ácido 4-aminobenzoico y ésteres de alcano del mismo, ácido antranílico ésteres de alcano del mismo, ácido salicílico y ésteres de alcano del mismo, ácido hidroxicinámico y ésteres de alcano del mismo, dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxibenzofenonas y ésteres de alcano o derivados de haluro ácido de las mismas, dihidroxi-, dicarboxi-, e hidroxicarboxichalconas y ésteres de alcano o derivados de haluro ácido de las mismas, dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxicoumarinas y ésteres de alcano o derivados de haluro ácido de las mismas, benzalmalonato, derivados de bencimidazol, derivados de benzoxazol, 3-(3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-5-(terc-butil)-4-hidroxifenil), 6-octil-2-(4-(4,6-di([1,1'-bifenil]-4-il)-1,3,5-triazin-2-il)-3-hidroxifenoxi)propanoato y 2,2',2''-(((1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(3-hidroxibenceno-4,1-diil))tris(oxi)) tripropanoato de trioctilo.

2. La composición polimérica de la reivindicación 1, en la que el poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta comprende una unidad de repetición seleccionada del grupo que consiste en



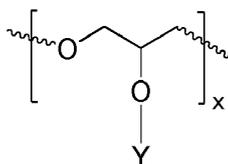
en la que Y es el cromóforo de UV unido químicamente.

3. La composición polimérica de la reivindicación 1 o 2, en la que el poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta comprende una unidad de repetición



en la que Y es el cromóforo de UV unido químicamente.

4. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta comprende una unidad de repetición

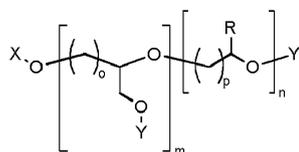


en la que Y es el cromóforo de UV unido químicamente.

5. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que comprende aproximadamente 50 % o más, opcionalmente aproximadamente 90 % o más, opcionalmente aproximadamente 95 % o más, de dicho poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende el cromóforo de UV unido químicamente.

6. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que el poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta comprende una cadena principal que tiene unidades de repetición de glicerilo.

7. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el poliéter lineal absorbente de radiación ultravioleta se caracteriza por tener la estructura:



en la que R es un grupo colgante, Y representa el cromóforo de UV unido químicamente, X es un grupo terminal, y m y n son números reales entre 0 y 1.

5 8. La composición polimérica de la reivindicación 7, en la que m es 1 y n es 0.

9. La composición polimérica de la reivindicación 7 u 8, en la que X y R se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, cadenas de hidrocarburo lineales de alquilo, alqueno o alquino y siloxanos lineales.

10 10. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el polímero lineal absorbente de radiación ultravioleta es un producto de reacción de la polimerización por apertura de anillo de un monómero seleccionado de un grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y un éter glicídico, opcionalmente en el que el éter de glicidilo se selecciona del grupo que consiste en éter de n-butilglicidilo y éter de 2-etilhexilglicidilo.

15 11. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones -0, en la que el cromóforo de UV se selecciona del grupo que consiste en triazoles, alcanforos, dibenzoilmetanos, ácido 4-aminobenzoico y ésteres de alcano del mismo, ácido antranílico ésteres de alcano del mismo, ácido salicílico y ésteres de alcano del mismo, ácido hidroxicinámico y ésteres de alcano del mismo, dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxibenzenonas y ésteres de alcano o derivados de haluro ácido de las mismas, dihidroxi-, dicarboxi-, e hidroxicarboxialconas y ésteres de alcano o derivados de haluro ácido de las mismas, dihidroxi-, dicarboxi- e hidroxicarboxicoumarinas y ésteres de alcano o derivados de haluro ácido de las mismas, benzalmalonato, derivados de benzimidazol, derivados de benzoxazol, 3-(3-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-5-(terc-butyl)-4-hidroxifenil), 6-octil-2-(4-(4,6-di([1,1'-bifenil]-4-il)-1,3,5-triazin-2-il)-3-hidroxifenoxi)propanoato y 2,2',2''-(((1,3,5-triazina-2,4,6-triil)tris(3-hidroxibenceno-4,1-dil))tris(oxi)) tripropanoato de trioctilo.

20 12. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que el cromóforo de UV se selecciona del grupo que consiste en un benzotriazol y una triazina.

30 13. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-12 que tiene un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,5 o menos, opcionalmente de aproximadamente 1,2 o menos.

35 14. La composición polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que dicha composición polimérica es el producto de reacción de un éster de poliglicerol y un cromóforo de UV que tiene un grupo funcional adecuado para la unión covalente a dicho éster de poliglicerol.

40 15. Una composición que comprende un vehículo tópico cosméticamente aceptable y una composición polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que comprende un polímero lineal absorbente de radiación ultravioleta que comprende un cromóforo de UV unido químicamente.

45

50

55

60

65