

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO			
RAD:	11-51540- -12	FECHA:	2014-11-20 09:41:37
DEP:	2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE:	378 FASE NACIONAL INCLUIDO CAPITULO I
TRA:	11 PCT-PATENTE DE INVENCION CAPITULOS I Y II	FOLIOS:	13
ACT:	519 PRESENTACION		

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
JUAN CARLOS URIBE RESTREPO

Asunto: Radicación: 11-51540- -12
 Trámite: 11
 Evento: 378
 Actuación: 519
 Oficio: 14546
 Folios: 13

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional					
Vía PCT (Fase Nacional)	X	Capítulo I	X	Capítulo II	
No. Solicitud Internacional	PCT/BR2009/315				
Fecha de Presentación Internacional	09/10/2009				

Como resultado del Examen de Fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Radicado No. 11-51540-00000-0000	27/Abril/2011
Reivindicaciones:	Radicado No. 11-51540-00000-0000	27/Abril/2011
	Radicado No. 11-51540-00006-0000	16/Abril/2013
Dibujos:	Radicado No. 11-51540-00000-0000	27/Abril/2011
Prioridad:	BR PI0805854-7	10/Octubre/2008

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de Prioridad porque esta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del capítulo primero del Título 10 de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por el solicitante al momento de comenzar el examen para las reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10) reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las

cubiertas por la tasa pagada. En el presente caso se estudiará la totalidad del capítulo reivindicatorio.

Título de la solicitud: "Composición fotoprotectora de prevención de enfermedades de la piel y proceso para la preparación de la misma" (modificado en el radicado No. 11-52540-00006-0000).

El problema planteado en esta solicitud consiste en la necesidad de proporcionar preparaciones fotoprotectoras con mayor eficacia (mejor eficiencia en la protección y mayor estabilidad química).

Para resolver este problema técnico la solicitud en estudio proporciona una composición fotoprotectora caracterizada porque comprende:

- (i) El concentrado de nanocápsulas poliméricas consistiendo de:
 - (a) Aceite de burití,
 - (b) Los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno,
 - (c) Polímero poli(ε-caprolactona),
 - (d) Monoestarato de sorbitán, y
 - (e) Polisorbato 80,
 - (f) Agua

En que la nanocápsula tiene un tamaño de partícula en un rango de 1nm a 1000nm; y

- (ii) Excipientes fisiológicamente aceptables o auxiliares cosméticos o una combinación de los mismos

El objeto de la presente Solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP): A61K 8/92, A61K 8/11, A61Q 17/04

4. De la Solicitud de Patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

La reivindicación 1 no es concisa porque no establece las proporciones de los componentes de la formulación. Adicionalmente, señala que la composición comprende excipientes fisiológicamente aceptables, sin establecer cuáles son los excipientes incluidos, y sus proporciones, lo que genera una gran cantidad de posibles composiciones no soportadas en la descripción. Se recuerda al solicitante que una composición se debe caracterizar por sus componentes y las proporciones de los mismos.

Las reivindicaciones 2 y 3 no son concisas porque los rangos de proporciones de aceite de burití y de filtros UV reclamados son demasiado amplios y no se encuentra soporte real en la descripción de que en todas las proporciones mencionadas se llegue a los mismos resultados. Se sugiere restringir los rangos de proporciones a unos más precisos y que cuenten con soporte descriptivo.

Las reivindicaciones 4 a 6 no son concisas porque se refieren a diferentes posibilidades de excipientes fisiológicamente aceptables, pero éstos están caracterizados por su función, lo cual genera una enorme cantidad de posibilidades no soportadas en la descripción. Se sugiere identificar claramente los auxiliares de formulación incluidos, de acuerdo a lo efectivamente soportado en la descripción (ejemplos 1.1 y 1.2).

Las reivindicaciones 7 y 8 no se encuentran soportadas en la descripción porque mencionan diferentes posibilidades de filtros UV orgánicos e inorgánicos, la mayoría de los cuales no cuentan con soporte en la descripción, ya que ninguna de las composiciones ejemplificadas los comprende. Se sugiere restringir las reivindicaciones a la materia que cuenta con soporte en la descripción.

La reivindicación 12 no se encuentra enteramente soportada en la descripción porque menciona diferentes posibilidades de solventes orgánicos, los cuales no cuentan con soporte en la descripción y para los cuales no es posible asegurar que permitan obtener nanocápsulas con las mismas características. Se sugiere restringir la reivindicación a la materia efectivamente probada.

5. Determinación del estado de la técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud de prioridad: Octubre 10 de 2008, y se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud:

Ítem	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	US2005175651	Aqueous dispersion of nanocapsules with an oily core	11/Agosto/2005
D2	EP1834635	Stable nanocapsule systems for the administration of active molecules	19/Septiembre/2007
D3	ES2092699	Composición para tratamiento cosmético y/o farmacéutico, de larga duración, de las capas superiores de la epidermis, por una aplicación tópica sobre la piel	01/Diciembre/1996

D1 http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=1&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20050811&CC=US&NR=2005175651A1&KC=A1

Divulga una dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen), donde se encapsula un aceite el cual se combina apropiadamente con al menos un material activo liposoluble en un vector de tipo nanocápsula. Dichos vectores son particularmente útiles en cosméticos y farmacéuticos porque aseguran estabilidad incrementada del material activo encapsulado y asegura su eficiente vectorización al sitio de acción, el cual generalmente es la epidermis (Párr. [002]). Las nanocápsulas de tipo núcleo/cubierta del documento comprenden: un núcleo que comprende al menos un aceite, una cubierta sobre el núcleo el cual es de un polímero no-entrecruzado e insoluble en el aceite del núcleo. Entre los polímeros mencionados como útiles para la formación de la cubierta de las nanocápsulas se encuentran las policaprolactonas ([Párrs. 0050] y [0078]). En cuanto a los materiales encapsulables, cuando la anterioridad menciona aceite, se refiere a una sustancia aceitosa de cualquier planta o animal entre los que son especialmente mencionados están los aceites vegetales ricos en insaturaciones por ejemplo protectores solares (Párr. [0082]). El documento D1 también menciona que cualquier molécula con efecto terapéutico puede ser encapsulada siempre que sea de materia oleosa o que tenga suficiente solubilidad en el aceite mencionado (Párr. [0084]).

La anterioridad señala que el proceso para preparar las nanocápsulas comprende los pasos de:

Diluir el aceite, el polímero, y el material activo encapsulado, en un medio solvente, el cual es generalmente no acuoso, dispersión del medio orgánico en el medio acuoso para formar una pre-emulsión, homogenización de la pre-emulsión formada para formar la dispersión acuosa de nanocápsulas, el medio solvente orgánico es luego removido generalmente por evaporación a presión reducida para obtener la dispersión de nanocápsulas de concentración deseada (Párrs. [0090] – [0093]) Entre los solventes

orgánicos mencionados se encuentra el cloroformo, diclorometano, entre otros ([Párr. 0096]). Entre los surfactantes incluidos se encuentran los ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105]).

D2 http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=worldwide.espacenet.com&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20070919&CC=EP&NR=1834635A1&KC=A1

Divulga enseña sistemas de nanocápsulas de alta estabilidad durante largos periodos de tiempo. Dichos sistemas son útiles para la liberación controlada de ingredientes farmacológicamente o cosméticamente activos de naturaleza altamente lipofílica. El sistema comprende nanocápsulas con un tamaño medio de menos de 1µm de diámetro dispersadas en un medio acuoso, donde las nanocápsulas tienen una estructura la cual comprende una fase lipofílica conteniendo un componente fosfolípido y uno o más ácidos grasos C12-C24 saturados o insaturados o derivados de éstos; y una fase hidrofílica la cual comprende quitosán o un derivado de éste y un compuesto polioxialquilenado (resumen). Los sistemas y composiciones divulgados en el documento D2 son especialmente apropiados para la administración de moléculas biológicamente activas con carácter lipofílico y las cuales son incorporadas en la fase lipofílica de las nanocápsulas (Párr. [0021]). El aceite incluido en la fase lipofílica consiste de uno o varios ácidos grasos C12-C24 saturados o insaturados, en términos generales cualquier aceite vegetal puede ser usado (Párrs. [0034] – [0036]). Las nanocápsulas del documento D2 pueden incluir moléculas activas cosméticas tal como absorbentes de luz UV (Párr. [0064]).

D3 http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?DB=EPODOC&II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=19961201&CC=ES&NR=2092699T3&KC=T3 Divulga una composición que comprende nanocápsulas de polímero no-biodegradable que encapsulan una fase oleosa que contiene al menos un ingrediente activo en forma de aceite y/o al menos un ingrediente activo contenido en un aceite-soporte no activo o un aceite activo, escogiéndose el ingrediente activo de entre los que tienen una acción farmacéutica o se manifiestan en las capas superiores de la epidermis, para la obtención de un medicamento para el tratamiento de las capas superiores de la epidermis para aplicación tópica sobre la piel (como filtros UV (Tabla 1)), teniendo las nanocápsulas dimensiones comprendidas entre 100 y 1000nm (Reiv. 1).

Las nanocápsulas según el documento D3 se preparan preferiblemente de manera conocida mediante el procedimiento de precipitación de polímeros preformados descrito en el documento EP0274961. En este caso, las nanocápsulas se obtienen por precipitación del polímero sobre una dispersión de gotitas oleosas inyectando en una fase acuosa que contiene o no uno o varios agentes tensioactivos, una mezcla constituida por el o los aceites a encapsular, al menos un polímero y al menos un disolvente, evaporando después el disolvente (Pág. 4, líns. 47 – 56).

6. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Nivel Inventivo (Art18 D486)

La reivindicación 1 consiste en una composición fotoprotectora caracterizada porque comprende:

- (i) El concentrado de nanocápsulas poliméricas consistiendo de:
 - (a) Aceite de burití,
 - (b) Los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno,
 - (c) Polímero poli(ε-caprolactona),
 - (d) Monoestearato de sorbitán, y

(e) Polisorbato 80,

(f) Agua

En que la nanocápsula tiene un tamaño de partícula en un rango de 1nm a 1000nm;
y

(ii) Excipientes fisiológicamente aceptables o auxiliares cosméticos o una combinación de los mismos

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1	D2
una composición fotoprotectora caracterizada porque comprende: (i) El concentrado de nanocápsulas poliméricas consistiendo de:	Dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen)	Sistemas de nanocápsulas (Párrs. [0002] y [0017]; reiv. 1)
(a) Aceite de burití,	No menciona específicamente aceite de burití pero señala que como material encapsulable se encuentra cualquier sustancia aceitosa sintética, animal y vegetal, como aceites de plantas como protectores solares (Párr. [0081])	No menciona específicamente aceite de burití pero señala que las nanocápsulas comprenden una fase oleosa compuesta por uno o varios ácidos grasos saturados o insaturados de cadena larga C ₁₂₋₂₄ (Párrs. [0027], [0034] – [0038])
(b) Los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno	No lo menciona, pero señala que cualquier molécula con efecto terapéutico usada en el campo farmacéutico puede ser encapsulada si es de naturaleza oleosa o de suficiente solubilidad en el aceite en cuestión (Párr. [0084]).	Absorbentes de luz UV (Reiv. 23 y Párr [0064])
(c) Polímero poli(ε-caprolactona),	Polímeros formados de policaprolactonas (Párrs. [0049], [0050] y [0078] y reivs. 6 y 7)	No lo menciona
(d) Monoestarato de sorbitán, y	Ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105])	Compuestos polioxialquenilados (Párrs. [0043] – [0045])
(e) Polisorbato 80,	Ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105])	Compuestos polioxialquenilados (Párrs. [0043] – [0045])
(f) Agua	Agua (Ejemplos)	Agua (Párr. [0050])
En que la nanocápsula tiene un tamaño de partícula en un rango de 1nm a 1000nm	Tamaño medio de partícula de menos de 1µm (resumen, Párr. [0041])	Tamaño medio de partícula de menos de 1µm (Resumen)
(i) Excipientes fisiológicamente aceptables o auxiliares cosméticos o una combinación de los mismos	Excipientes farmacéuticamente aceptables (Ejemplos)	Excipientes farmacéuticamente aceptables (ver reivindicaciones).

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque:

El documento D1 divulga una dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen), donde se encapsula un aceite el cual se combina apropiadamente con al menos un material activo liposoluble en un vector de tipo

nanocápsula. Dichos vectores son particularmente útiles en cosméticos y farmacéuticos porque aseguran estabilidad incrementada del material activo encapsulado y asegura su eficiente vectorización al sitio de acción, el cual generalmente es la epidermis (Párr. [002]). Las nanocápsulas de tipo núcleo/cubierta del documento comprenden: un núcleo que comprende al menos un aceite, una cubierta sobre el núcleo el cual es de un polímero no-entrecruzado e insoluble en el aceite del núcleo. Entre los polímeros mencionados como útiles para la formación de la cubierta de las nanocápsulas se encuentran las policaprolactonas ([Párrs. 0050] y [0078]). En cuanto a los materiales encapsulables, cuando la anterioridad menciona aceite, se refiere a una sustancia aceitosa de cualquier planta o animal entre los que son especialmente mencionados están los aceites vegetales ricos en insaturaciones por ejemplo protectores solares (Párr. [0082]). El documento D1 también menciona que cualquier molécula con efecto terapéutico puede ser encapsulada siempre que sea de materia oleosa o que tenga suficiente solubilidad en el aceite mencionado (Párr. [0084]).

La anterioridad señala que el proceso para preparar las nanocápsulas comprende los pasos de:

Diluir el aceite, el polímero, y el material activo encapsulado, en un medio solvente, el cual es generalmente no acuoso, dispersión del medio orgánico en el medio acuoso para formar una pre-emulsión, homogenización de la pre-emulsión formada para formar la dispersión acuosa de nanocápsulas, el medio solvente orgánico es luego removido generalmente por evaporación a presión reducida para obtener la dispersión de nanocápsulas de concentración deseada (Párrs. [0090] – [0093]) Entre los solventes orgánicos mencionados se encuentra el cloroformo, diclorometano, entre otros ([Párr. 0096]). Entre los surfactantes incluidos se encuentran los ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105]).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y la dispersión de nanocápsulas del documento D1 consiste en que el documento D1 no menciona que las nanocápsulas comprendan específicamente los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno.

No se encuentra algún efecto técnico logrado al incluir específicamente los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno, ya que el documento D1 ya mencionaba que las nanocápsulas podían comprender protectores solares.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar las composiciones divulgadas en el documento D1 para obtener una composición alternativa de protección solar”.

Sin embargo, el documento D2 enseña sistemas de nanocápsulas de alta estabilidad durante largos periodos de tiempo. Dichos sistemas son útiles para la liberación controlada de ingredientes farmacológicamente o cosméticamente activos de naturaleza altamente lipofílica. El sistema comprende nanocápsulas con un tamaño medio de menos de 1µm de diámetro dispersadas en un medio acuoso, donde las nanocápsulas tienen una estructura la cual comprende una fase lipofílica conteniendo un componente fosfolípido y uno o más ácidos grasos C12-C24 saturados o insaturados o derivados de éstos; y una fase hidrofílica la cual comprende quitosán o un derivado de éste y un compuesto polioxialquilenado (resumen). Los sistemas y composiciones divulgados en el documento D2 son especialmente apropiados para la administración de moléculas biológicamente activas con carácter lipofílico y las cuales son incorporadas en la fase lipofílica de las nanocápsulas (Párr. [0021]). El aceite incluido en la fase lipofílica consiste de uno o varios ácidos grasos C12-C24 saturados o insaturados, en términos generales cualquier aceite vegetal puede ser usado (Párrs. [0034] – [0036]). Las nanocápsulas del documento D2 pueden incluir moléculas activas cosméticas tal como absorbentes de luz UV (Párr. [0064]).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, que conoce la información divulgada en los documentos D1 y D2 se vería motivada a formular filtros solares usando sistemas tipo nanocápsulas usando un aceite vegetal como el aceite de

burití (que es un aceite vegetal que absorbe la luz UV¹) porque tanto el documento D1 como el documento D2 enseñan que ésta es una forma de obtener composiciones de uso tópico estables. Adicionalmente, no se encuentra en la composición reclamada alguna ventaja o efecto superior sobre las formulaciones conocidas previamente en el estado de la técnica, por lo cual el objeto de la reivindicación 1 se considera obvio.

Nivel inventivo frente a los documentos D1 y D3

La reivindicación 1 consiste en una composición fotoprotectora caracterizada porque comprende:

- (iii) El concentrado de nanocápsulas poliméricas consistiendo de:
 - (g) Aceite de burití,
 - (h) Los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno,
 - (i) Polímero poli(ε-caprolactona),
 - (j) Monoestarato de sorbitán, y
 - (k) Polisorbato 80,
 - (l) Agua

En que la nanocápsula tiene un tamaño de partícula en un rango de 1nm a 1000nm; y

- (iv) Excipientes fisiológicamente aceptables o auxiliares cosméticos o una combinación de los mismos

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1	D3
una composición fotoprotectora caracterizada porque comprende: (i) El concentrado de nanocápsulas poliméricas consistiendo de:	Dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen)	Composición que contiene nanocápsulas consistiendo de (Pág. 2, Líns. 44 – 46):
(g) Aceite de burití,	No menciona específicamente aceite de burití pero señala que como material encapsulable se encuentra cualquier sustancia aceitosa sintética, animal y vegetal, como aceites de plantas como protectores solares (Párr. [0081])	La fase oleosa encapsulada en las nanocápsulas puede contener un aceite activo. Este aceite puede ser principalmente un filtro antisolar UVA y/o UVB (Pág. 4, líns. 11 y 12)
(h) Los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno	No lo menciona, pero señala que cualquier molécula con efecto terapéutico usada en el campo farmacéutico puede ser encapsulada si es de naturaleza oleosa o de suficiente solubilidad en el aceite en cuestión (Párr. [0084]).	El ingrediente activo es, preferiblemente, un ingrediente activo oleófilo que se disuelve en aceite (Pág. 4, lín. 21).
(i) Polímero poli(ε-caprolactona),	Polímeros formados de poli-caprolactonas (Párrs. [0049], [0050] y [0078] y reivs. 6 y 7)	Polímeros no biodegradables (Pág. 3, líns. 16 – 18) o biodegradables (Pág. 4, lín. 51)
(j) Monoestarato de sorbitán, y	Ésteres grasos oxietilenados y	No lo menciona

1 European Polymer Journal 42 (2006) 3324–3332. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends

Características esenciales	D1	D3
	no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105])	
(k) Polisorbato 80,	Ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105])	Uno o varios agentes tensioactivos (Pág. 4, lín. 52)
(l) Agua	Agua (Ejemplos)	Agua (Pág. 7, composición B, lín. 21)
En que la nanocápsula tiene un tamaño de partícula en un rango de 1nm a 1000nm	Tamaño medio de partícula de menos de 1µm (resumen, Párr. [0041])	Las nanocápsulas tienen unas dimensiones comprendidas entre 100 y 1000nm (Pág. 4, lín. 54 y 63)
(ii) Excipientes fisiológicamente aceptables o auxiliares cosméticos o una combinación de los mismos	Excipientes farmacéuticamente aceptables (Ejemplos)	La composición puede igualmente contener adyuvantes cosmética y/o farmacéuticamente aceptables, que forman el vehículo de la composición después de la formulación (Pág. 4, lín. 43 – 45)

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 1 porque:

El documento D1 divulga una dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen), donde se encapsula un aceite el cual se combina apropiadamente con al menos un material activo liposoluble en un vector de tipo nanocápsula. Dichos vectores son particularmente útiles en cosméticos y farmacéuticos porque aseguran estabilidad incrementada del material activo encapsulado y asegura su eficiente vectorización al sitio de acción, el cual generalmente es la epidermis (Párr. [002]). Las nanocápsulas de tipo núcleo/cubierta del documento comprenden: un núcleo que comprende al menos un aceite, una cubierta sobre el núcleo el cual es de un polímero no-entrecruzado e insoluble en el aceite del núcleo. Entre los polímeros mencionados como útiles para la formación de la cubierta de las nanocápsulas se encuentran las policaprolactonas ([Párrs. 0050] y [0078]). En cuanto a los materiales encapsulables, cuando la anterioridad menciona aceite, se refiere a una sustancia aceitosa de cualquier planta o animal entre los que son especialmente mencionados están los aceites vegetales ricos en insaturaciones por ejemplo protectores solares (Párr. [0082]). El documento D1 también menciona que cualquier molécula con efecto terapéutico puede ser encapsulada siempre que sea de materia oleosa o que tenga suficiente solubilidad en el aceite mencionado (Párr. [0084]).

La anterioridad señala que el proceso para preparar las nanocápsulas comprende los pasos de:

Diluir el aceite, el polímero, y el material activo encapsulado, en un medio solvente, el cual es generalmente no acuoso, dispersión del medio orgánico en el medio acuoso para formar una pre-emulsión, homogenización de la pre-emulsión formada para formar la dispersión acuosa de nanocápsulas, el medio solvente orgánico es luego removido generalmente por evaporación a presión reducida para obtener la dispersión de nanocápsulas de concentración deseada (Párrs. [0090] – [0093]) Entre los solventes orgánicos mencionados se encuentra el cloroformo, diclorometano, entre otros ([Párr. 0096]). Entre los surfactantes incluidos se encuentran los ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105]).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y la dispersión de nanocápsulas del documento D1 consiste en que el documento D1 no menciona que las nanocápsulas comprendan específicamente los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno.

No se encuentra algún efecto técnico logrado al incluir específicamente los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno, ya que el documento D1 ya

mencionaba que las nanocápsulas podían comprender protectores solares.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar las composiciones divulgadas en el documento D1 para obtener una composición alternativa de protección solar”.

Sin embargo, el documento D3 divulga una composición que comprende nanocápsulas de polímero no-biodegradable que encapsulan una fase oleosa que contiene al menos un ingrediente activo en forma de aceite y/o al menos un ingrediente activo contenido en un aceite-soporte no activo o un aceite activo, escogiéndose el ingrediente activo de entre los que tienen una acción farmacéutica o se manifiestan en las capas superiores de la epidermis, para la obtención de un medicamento para el tratamiento de las capas superiores de la epidermis para aplicación tópica sobre la piel (como filtros UV (Tabla 1)), teniendo las nanocápsulas dimensiones comprendidas entre 100 y 1000nm (Reiv. 1).

Las nanocápsulas según el documento D3 se preparan preferiblemente de manera conocida mediante el procedimiento de precipitación de polímeros preformados descrito en el documento EP0274961. En este caso, las nanocápsulas se obtienen por precipitación del polímero sobre una dispersión de gotitas oleosas inyectando en una fase acuosa que contiene o no uno o varios agentes tensioactivos, una mezcla constituida por el o los aceites a encapsular, al menos un polímero y al menos un disolvente, evaporando después el disolvente (Pág. 4, líns. 47 – 56).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, que conoce la información divulgada en los documentos D1 y D3 se vería motivada a formular filtros solares usando sistemas tipo nanocápsulas, usando un aceite activo como el aceite de burití (que es un aceite vegetal que absorbe la luz UV²), porque tanto el documento D1 como el documento D3 enseñan que ésta es una forma de obtener composiciones de uso tópico estables. Adicionalmente, no se encuentra en la composición reclamada alguna ventaja o efecto superior sobre las formulaciones conocidas previamente en el estado de la técnica, por lo cual el objeto de la reivindicación 1 se considera obvio.

Conclusión:

La reivindicación 1 cumple el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumple con el requisito de nivel inventivo (Art. 18), de la misma forma que sus reivindicaciones dependientes 2 – 8.

La reivindicación 9 consiste en un proceso para preparación del concentrado de nanocápsulas poliméricas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de:

- (a) Preparación de la fase orgánica;
- (b) Preparación de la fase acuosa;
- (c) Mezcla de las fases orgánica y acuosa; y
- (d) Evaporación del solvente orgánico.

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1	D3
Un proceso para preparación del concentrado de nanocápsulas poliméricas de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de:	Un proceso para preparación de una dispersión acuosa de nanocápsulas caracterizado porque comprende las etapas de:	Un proceso para la preparación de dispersión de nanocápsulas el cual es divulgado en el documento (EP0274961), el cual enseña un proceso que comprende las

2 European Polymer Journal 42 (2006) 3324–3332. Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends

Características esenciales	D1	D3
		etapas de (Pág. 4, líns. 47 – 49):
(a) Preparación de la fase orgánica;	(a) Preparación de la fase orgánica;	(1) Preparación de una fase líquida constituida fundamentalmente por una disolución de la sustancia polimérica A en un disolvente o una mezcla de disolventes que contiene la sustancia B en disolución o dispersión (siendo B la sustancia activa) (Documento EP0274961, Col. 2, líns. 44 – 48)
(b) Preparación de la fase acuosa;	(b) Preparación de la fase acuosa;	(2) Se prepara una segunda fase líquida constituida fundamentalmente por un no-disolvente de las sustancias A y B al que se han añadido uno o varios agentes tensioactivos. De modo que el disolvente de la primera fase sea miscible en todas las proporciones con el no-disolvente de la segunda fase (Documento EP0274961, Col. 2, líns. 49 – 53 y Col. 3, líns. 1 – 3)
(c) Mezcla de las fases orgánica y acuosa; y	(c) Mezcla de las fases orgánica y acuosa; y someter a homogenización;	(3) Se añade agitando moderadamente la primera fase a la segunda fase, con el fin de obtener una suspensión coloidal de nanopartículas (Documento EP0274961, Col. 3, líns. 4 – 6)
(d) Evaporación del solvente orgánico.	(d) Evaporación del solvente orgánico.	(4) Si se desea se elimina todo o parte del disolvente de modo que se obtenga una suspensión coloidal de concentración deseada (Documento EP0274961, Col. 3, líns. 7 – 12)
Una composición fotoprotectora caracterizada porque comprende: (i) El concentrado de nanocápsulas poliméricas consistiendo de:	Dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen)	Composición que contiene nanocápsulas consistiendo de (Pág. 2, Líns. 44 – 46):
(a) Aceite de burití,	No menciona específicamente aceite de burití pero señala que como material encapsulable se encuentra cualquier sustancia aceitosa sintética, animal y vegetal (Párr. [0081])	La fase oleosa encapsulada en las nanocápsulas puede contener un aceite activo. Este aceite puede ser principalmente un filtro antisolar UVA y/o UVB (Pág. 4, líns. 11 y 12)
(b) Los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno	No lo menciona	El ingrediente activo es, preferiblemente, un ingrediente activo oleófilo que se disuelve en aceite (Pág. 4, lín. 21).
(c) Polímero poli(ε-caprolactona),	Polímeros formados de policaprolactonas (Párrs. [0049], [0050] y [0078] y reivs. 6 y 7)	Polímeros no biodegradables (Pág. 3, líns. 16 – 18) o biodegradables (Pág. 4, lín. 51)
(d) Monoestearato de sorbitán,	Ésteres grasos oxietilenados y	No lo menciona

Características esenciales	D1	D3
y	no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105])	
(e) Polisorbato 80,	Ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105])	Uno o varios agentes tensioactivos (Pág. 4, lín. 52)
(f) Agua	Agua (Ejemplos)	Agua (Pág. 7, composición B, lín. 21)
En que la nanocápsula tiene un tamaño de partícula en un rango de 1nm a 1000nm	Tamaño medio de partícula de menos de 1µm (resumen, Párr. [0041])	Las nanocápsulas tienen unas dimensiones comprendidas entre 100 y 1000nm (Pág. 4, líns. 54 y 63)
(iii) Excipientes fisiológicamente aceptables o auxiliares cosméticos o una combinación de los mismos	Excipientes farmacéuticamente aceptables (Ejemplos)	La composición puede igualmente contener adyuvantes cosmética y/o farmacéuticamente aceptables, que forman el vehículo de la composición después de la formulación (Pág. 4, líns. 43 – 45)

Los documentos D1 y D3 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en la reivindicación 9 porque:

El documento D1 divulga una dispersión acuosa de nanocápsulas de tipo núcleo/corteza (resumen), donde se encapsula un aceite el cual se combina apropiadamente con al menos un material activo liposoluble en un vector de tipo nanocápsula. Dichos vectores son particularmente útiles en cosméticos y farmacéuticos porque aseguran estabilidad incrementada del material activo encapsulado y asegura su eficiente vectorización al sitio de acción, el cual generalmente es la epidermis (Párr. [002]). Las nanocápsulas de tipo núcleo/cubierta del documento comprenden: un núcleo que comprende al menos un aceite, una cubierta sobre el núcleo el cual es de un polímero no-entrecruzado e insoluble en el aceite del núcleo. Entre los polímeros mencionados como útiles para la formación de la cubierta de las nanocápsulas se encuentran las policaprolactonas ([Párrs. 0050] y [0078]). En cuanto a los materiales encapsulables, cuando la anterioridad menciona aceite, se refiere a una sustancia aceitosa de cualquier planta o animal entre los que son especialmente mencionados están los aceites vegetales ricos en insaturaciones por ejemplo protectores solares (Párr. [0082]). El documento D1 también menciona que cualquier molécula con efecto terapéutico puede ser encapsulada siempre que sea de materia oleosa o que tenga suficiente solubilidad en el aceite mencionado (Párr. [0084]).

La anterioridad señala que el proceso para preparar las nanocápsulas comprende los pasos de:

Diluir el aceite, el polímero, y el material activo encapsulado, en un medio solvente, el cual es generalmente no acuoso, dispersión del medio orgánico en el medio acuoso para formar una pre-emulsión, homogenización de la pre-emulsión formada para formar la dispersión acuosa de nanocápsulas, el medio solvente orgánico es luego removido generalmente por evaporación a presión reducida para obtener la dispersión de nanocápsulas de concentración deseada (Párrs. [0090] – [0093]) Entre los solventes orgánicos mencionados se encuentra el cloroformo, diclorometano, entre otros ([Párr. 0096]). Entre los surfactantes incluidos se encuentran los ésteres grasos oxietilenados y no-oxietilenados de sorbitán (Párr. [0105]).

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 9 y el procedimiento del documento D1 consiste en que las nanocápsulas obtenidas por el procedimiento de la anterioridad no comprenden específicamente los filtros UV butil metoxidibenzoilmetano (avobenzona) y octocrileno

No se encuentra algún efecto superior o ventaja del proceso de obtención de nanocápsulas reclamado frente al divulgado previamente en el estado de la técnica porque los dos métodos comprenden las mismas etapas y el documento D1 ya

mencionaba que las nanocápsulas podían comprender protectores solares (Párr. [0082]). Adicionalmente, no se encuentra en la solicitud algún ensayo comparativo que demuestre alguna ventaja del procedimiento usado o de las nanocápsulas obtenidas frente a la materia previamente divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: “cómo modificar el proceso de preparación de un concentrado de nanocápsulas divulgado en el documento D1 para obtener un procedimiento alternativo de obtención de nanocápsulas que comprendan filtros UV”.

Sin embargo, el documento D3 divulga una composición que comprende nanocápsulas de polímero no-biodegradable que encapsulan una fase oleosa que contiene al menos un ingrediente activo en forma de aceite y/o al menos un ingrediente activo contenido en un aceite-soporte no activo o un aceite activo, escogiéndose el ingrediente activo de entre los que tienen una acción farmacéutica o se manifiestan en las capas superiores de la epidermis, para la obtención de un medicamento para el tratamiento de las capas superiores de la epidermis para aplicación tópica sobre la piel (como filtros UV (Tabla 1)), teniendo las nanocápsulas dimensiones comprendidas entre 100 y 1000nm (Reiv. 1).

Las nanocápsulas según el documento D3 se preparan preferiblemente de manera conocida mediante el procedimiento de precipitación de polímeros preformados descrito en el documento EP0274961. En este caso, las nanocápsulas se obtienen por precipitación del polímero sobre una dispersión de gotitas oleosas inyectando en una fase acuosa que contiene o no uno o varios agentes tensioactivos, una mezcla constituida por el o los aceites a encapsular, al menos un polímero y al menos un disolvente, evaporando después el disolvente (Pág. 4, líns. 47 – 56).

En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, se vería motivada por la información divulgada en el documento D3 a incluir filtros UV dentro de la composición divulgada en el documento D1 y a usar el procedimiento divulgado en dicha anterioridad, con el fin de obtener un procedimiento alternativo de obtención de nanocápsulas que comprenden filtros UV. Por lo cual el objeto de la reivindicación 9 se considera obvio.

Conclusión:

La reivindicación 9 cumple el requisito de novedad (Art. 16), pero no cumple con el requisito de nivel inventivo (Art. 18).

7. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente Solicitud están afectados así:

Ítem	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	US2005175651	1 – 17	Nivel Inventivo
D2	EP1834635	1 – 16	Nivel Inventivo
D3	ES2092699	1 – 17	Nivel Inventivo

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir del día siguiente de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante de sesenta (60) días para dar respuesta a este requerimiento y presentarla por escrito.

Finalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones, no pagará la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente al pago por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JESÚS FERNEL GARCÍA GARCÍA
Director de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2014-11-25

Elaboró: Juanita Catalina Rico Valbuena
Revisó: Gloria Jacqueline Alfonso Roza

Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends

J.A. Durães ^a, A.L. Drummond ^a, T.A.P.F. Pimentel ^a, M.M. Murta ^b,
F.da S. Bicalho ^c, S.G.C. Moreira ^c, M.J.A. Sales ^{a,*}

^a Laboratório de Pesquisa em Físico-Química de Polímeros, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, Brasília-DF 70904-970, Brazil

^b Laboratório de Isolamento e Transformação de Moléculas Orgânicas, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, Brasília-DF 70904-970, Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-900, Belém-PA, Brazil

Received 24 April 2006; received in revised form 1 August 2006; accepted 19 September 2006

Available online 31 October 2006

Abstract

This work reports the preparation and characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil/polystyrene (PS) and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends. The Buriti is an abundant palm tree of the Amazon region. This oil was used because of its chemical composition (high concentrations of oleic acid, tocopherols and carotenoids, especially β -carotene) and interesting optical properties, such as absorption and photoluminescence. The incorporation of the vegetable oil in the PS and PMMA matrices renders orange-colored blends, which were verified to absorb UV–Vis radiation and emit light in the green region. The intensity of these properties is proportional to the oil content in the samples. Micrographs of the blends showed that the oil is located in cavities distributed in the polymeric matrices. This work shows that it is possible to employ the Buriti oil, a cheaper and abundant natural resource, to improve absorption and light emission properties of PS and PMMA polymers.

© 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Poly(methyl methacrylate); Polystyrene; Buriti oil; Optical properties

1. Introduction

The wide variety of polymer applications in several environments makes the polymers more susceptible to several degradative processes. Photodeg-

radation is particularly important and threatens mainly polymeric materials exposed to external environments. Pigmentation, used in most cases, works as a good indicator of the stabilization against this type of degradation and can further reduce the radiation penetration in the interior of the polymer matrix. However, the use of pigmentation or coating cannot always be employed successfully, and thus photostabilizers have gained attention because they act as UV absorbers and

* Corresponding author. Tel.: +55 61 3307 2179; fax: +55 61 3273 4149.

E-mail address: mjsales@unb.br (M.J.A. Sales).

traps for radicals [1]. Al-Malaika et al. [2–4] investigated the use of vitamin E (α -tocopherol) as an alternative to the phenolic antioxidants, concluding that the tocopherol has an excellent melt stabilizing activity in polyolefin.

Currently, there is a high demand for polymeric materials with special properties such as absorption and emission of light. Light emission is one of the most important optical properties of polymers because it allows its use in several technological areas, especially in the construction of light emitting diodes (LEDs) [5–9]. Luminescent organic materials, mainly fluorescent polymers, show many benefits in comparison to luminescent inorganic materials such as low cost, easy manufacture, and color synchrony [10]. There are several studies involving the synthesis, characterization, investigation of optical properties, and application of luminescent conjugated polymers, especially with the derivatives of poly(phenylenevinylene) (PPV) [11–17]. However, conjugate polymers are known to be unstable to photooxidation, especially when exposed to radiation with photon energy much higher than its electron gap energy [18].

Few studies exist on the use of vegetable oil in polymer technology, but these studies have intensified in recent years. Besides the studies of epoxidized oils as plasticizers and thermal stabilizers, new themes such as oil transesterification catalysed by enzymes, fatty acids sorption by polymer films and polymer production from seed, palm and soybean oil are described in the literature [19–27].

The Buriti (*Mauritia flexuosa* L.), an abundant palm in the Amazonian region of Brazil, supplies raw material for a variety of applications such as roots for medicinal use, fruit and trunks to produce wine, liqueur and canoe manufacture, standing out as an important resource. The oil extracted from the Buriti fruit is of great interest because of its physical and chemical characteristics [28–33]. The average composition of fruit is 20% of shell and pulp, 30% of white cellulose layer and 50% seed (wt/wt of fruit) [29]. The Buriti oil extracted with hexane presents a remarkable chemical composition and nutritional properties, and it was thus proposed that the oil could be used to combat the lack of lipids in nourishment [28]. When the Buriti oil is extracted with supercritical CO_2 , it shows a chemical composition with high concentrations of oleic acid, tocopherols and carotenoids, especially β -carotene, which is responsible for the oil's red–orange

color [29,31]. Some of characteristics of Buriti oil are: density of 0.86 g cm^3 , refractive index of 1.46 at 22°C , iodine index of 77.2 cg I_2 per 100 g, saponification index of 169.9 mg KOH/g and melting point at 12°C [31–33].

The π -conjugated structures, which the tocopherols and carotenoids exhibit, are of special interest in the research of optical devices. However, it is known that the carotenoids have poor photo and thermostability *in vitro*, which makes it unsuitable for the construction of photofunctional materials [34].

Studies of Buriti oil's thermal diffusivity, using the thermal-lens technique, were performed [30]. Garcia-Quiroz et al. [31] investigated its dielectric properties by determining the dielectric constant (dc), which was related to the dc of its main constituents. They also reported that the oleic acid's phase transition, which was present in the differential scanning calorimetry (DSC) curves of Buriti oil, is a consequence of the acid's high concentration in the oil [31]. Albuquerque et al. [32] observed that the infrared spectrum of Buriti oil is very similar to that of triolein, a triglyceride of oleic acid.

With the aim to introduce these notable Buriti oil properties in a polymeric material, we decided to incorporate this oil into polystyrene (PS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrices, which are typical polymers for multiple and common uses. Besides, Buriti oil has a favorable chemical composition in that it provides a medium with a higher stability of β -carotene. In this work we investigated the absorption and photoluminescence properties of Buriti oil, PS and PMMA polymers blends in the UV–Vis region.

2. Experimental

2.1. Materials

Buriti oil ($\rho = 0.86 \text{ g mL}^{-1}$) was extracted with supercritical CO_2 from the shell and the pulp of ripe Buriti fruits. Table 1 presents the oil composition used in this work. Low molecular weight PMMA ($\overline{M}_w = 120,000$; $\rho = 1.188 \text{ g mL}^{-1}$; $T_g = 114^\circ\text{C}$) and PS ($\overline{M}_w = 280,000$; $\rho = 1.047 \text{ g mL}^{-1}$; $T_g = 100^\circ\text{C}$) purchased from Aldrich Chemical Co. were chosen to be the matrices because they are widely employed polymers and are soluble in the same solvent as Buriti oil. Analytical reagent grade chloroform was used in all preparations.

Table 1

Composition of the oil from the shell and pulp of Buriti extracted with CO₂ at 20 MPa and 313 K [33]

Substance	Amount
Carotenoids (ppm)	1707
Tocopherols (ppm)	800
Free fatty acid composition (%)	
Saturated fatty acid:	
Miristic	0.10
Palmitic	17.34–19.20
Stearic	2.00
Unsaturated fatty acid:	
Oleic	73.30–78.73
Linoleic	2.40–3.93
Linolenic	2.20
Some carotenoids (ppm)	
<i>trans</i> - β -Carotene	672 $\pm$ 10
13- <i>cis</i> - β -Carotene	359 $\pm$ 27
9- <i>cis</i> - β -Carotene	150 $\pm$ 18
α -Carotene	61 $\pm$ 7

2.2. Preparation of Buriti oil/PS and Buriti oil/PMMA blends

The Buriti oil/PS and Buriti oil/PMMA blends were prepared by adding different amounts of Buriti oil (8; 15; 35 and 47 wt%) to polymer in chloroform at room temperature under continuous stirring for 4 h. The resultant mixture was submitted to solvent casting technique using TeflonTM dishes for at least 24 h at room temperature and vacuum (between 5 and 10 Torr) for 4 h. The casting surfaces were in an environment free from light to avoid the oil's decomposition and the thickness of the material obtained was between 200 μ m and 300 μ m.

2.3. Absorption and photoluminescence measurements

Buriti oil solution in chloroform (0.5% (vol/vol)) were prepared and exposed at ambient with different lighting conditions: laboratory environment, dark, UV light (254 nm) and sunlight, under atmospheric conditions. Samples of solutions were analyzed after the following time intervals: 0, 1, 2, 4 and 8 h of exposure. UV–Vis absorption spectra of the Buriti oil solutions were recorded on a DU650 Beckman UV–Vis spectrophotometer.

Measurements of electromagnetic radiation absorption and photoluminescence of Buriti oil, Buriti oil/PS and Buriti oil/PMMA were obtained in equipment built in the Physics Department of

Universidade Federal do Pará (UFPA) for this application. The equipment consisted of a silicon photodetector, an Acton 308i monochromator with a sample chamber, a Xenon lamp (75 W), a filter (350 nm) and a computer to control the experiments and data acquisition.

2.4. Scanning electron microscopy

Surface structures of the samples were studied through scanning electron microscopy, SEM (Zeiss, model DSM 962). The samples were fractured in liquid nitrogen, fixed on aluminum supports using silver adhesive and covered with gold (Sputter Coater Balzers SCD050). The SEM images were obtained at 15 kV and 60 μ A.

3. Results and discussion

The UV–Vis absorption spectrum of Buriti oil is displayed in Fig. 1. It can be observed that the Buriti oil shows a strong absorption of radiation between 300 nm and 550 nm due to the presence of β -carotene. Keinonen [34] observed an absorption band between 350 and 550 nm for a β -carotene–polystyrene film, while Kakegawa and Ogawa [35] reported absorption bands close to 463 nm and 488 nm for an inorganic system containing β -carotene. It is important to emphasize that even though the oil's fatty acids also present UV absorption as a result from the forbidden $n \rightarrow \pi^*$ (carbonyl groups) and the $\pi \rightarrow \pi^*$ (not-conjugated double bond) transitions, these absorptions take place near 200 nm [36–39]. On the other hand, β -carotene consists of a conjugated system where the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions shift towards longer wavelengths as a

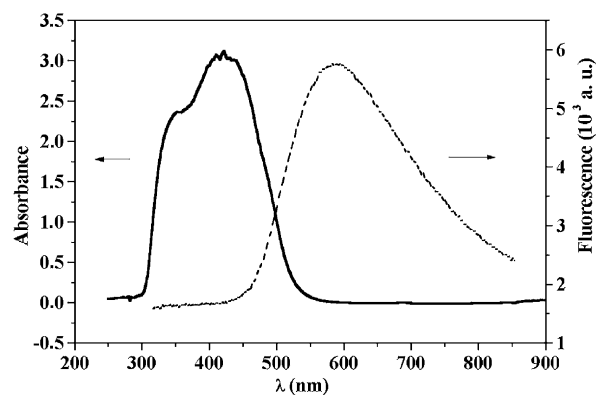


Fig. 1. UV–Vis absorption and fluorescence spectra of Buriti oil.

consequence of the proximity of the molecular orbital energy levels [40,41]. Therefore, it is clear that the oil's absorption between 300 nm and 550 nm is due to the β -carotene content. Furthermore the Buriti oil exhibits an intense and well-resolved photoluminescence band centered around 540 nm (Fig. 1), corresponding to the green range of the spectrum.

The evaluation of the oil's capacity to act as a radiation capturer was carried out by exposure of the Buriti oil solution to different radiation conditions. In all investigated situations a discoloration of the solution as a function of exposure time was verified. This is probably an effect of the deactivation of chromophore groups present in the oil, caused by the absorption–relaxation process. The loss of color was of greater intensity in the solution exposed to sunlight because of the nature and intensity of the incident radiation in addition to the heat generated by the UV radiation absorbed.

It is appropriate to mention that all the solutions, as well as the oil, were handled under atmospheric air. It was reported by Arudi et al. [38] that the unsaturated fatty acids have a significant lability toward dioxygen and light and this leads to the formation of hydroperoxide impurities. Furthermore, these impurities can absorb UV radiation in the 240–290 nm range. The absorption of solutions of Buriti oil was evaluated at 245 nm, 248 nm and 276 nm, which corresponded to the maximum absorption wavelengths registered. Variation of the solutions absorbance with time is showed in Figs. 2 and 3. The absorption changes more pronounced in the first two hours of exposure. After this time, in spite of the absorption being reduced, the solutions still absorbed at a high percentage in relation to the initial absorption (Table 2).

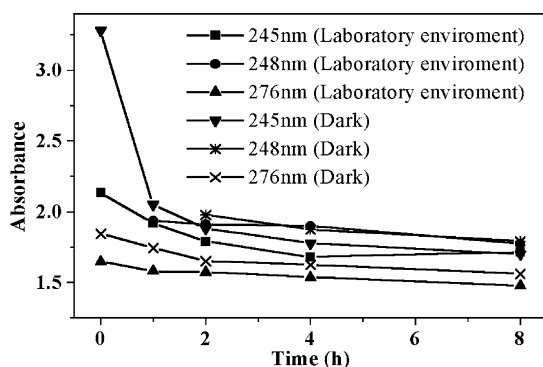


Fig. 2. Absorbance variation in UV–Vis with the time of exposition of the solutions of Buriti oil: in the laboratory environment and in the dark.

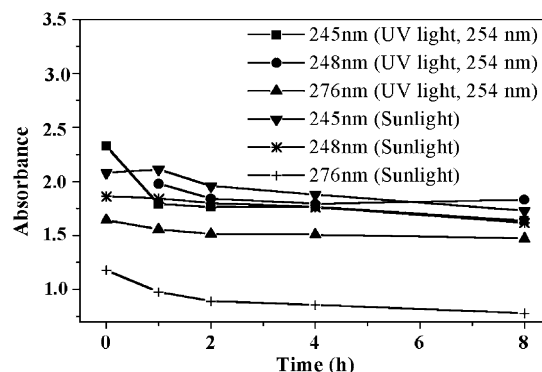


Fig. 3. Absorbance variation in UV–Vis with the time of exposition of the solutions of Buriti oil: in the UV light (254 nm) and in the sunlight.

The mixtures of PS and PMMA with Buriti oil resulted in materials with an orange color and whose intensity varied with the oil concentration in the matrix (8; 15; 35 and 47 wt%). It was also observed that an increase in oil content provides an increase in the apparent material flexibility.

Absorption spectra in the UV region of the PS and the Buriti oil/PS blends (Fig. 4) shows that the oil caused a very significant increase in the absorption of UV radiation by blends. While pure PS is almost transparent to UV radiation the Buriti oil/PS blends exhibits a strong/intense band of absorption between 275 nm and 375 nm. This suggests that the Buriti oil was incorporated in the PS matrix, although the absorption region is shorter than that exhibited by the oil itself (300–550 nm), probably due to the oil aggregation in the matrix interlayer. It is important to notice the displacement of the maximum absorption towards longer wavelengths that occurs following the addition of the Buriti oil content in the blends. This gradual change is associated with the β -carotene contained in the Buriti oil, and consequently, in the matrix interlayer.

Mixtures of PS with the Buriti oil also promoted an impressive enhancement in the visible radiation absorption of the resulted material. Fig. 5 shows that while pure PS was 80% transparent to visible light the Buriti oil/PS blends absorb around 70% of radiation in the range of 550–700 nm. By analyzing Fig. 5, we can also conclude that the wavelength limit of permitted light crossing the sample is determined by the oil concentration in the blends. Therefore, it is possible to make a variety of capturer with different cutoff point. Furthermore these blends can

Table 2

Percentage absorption of the Buriti oil solutions, after exposure for 8 h to different conditions

λ (nm)	Laboratory environment	Dark	UV light (254 nm)	Sunlight
245	80.22	51.84	70.37	82.92
248	91.59	90.61	92.61	86.77
276	89.64	84.65	89.49	66.04

Original absorption = 100%.

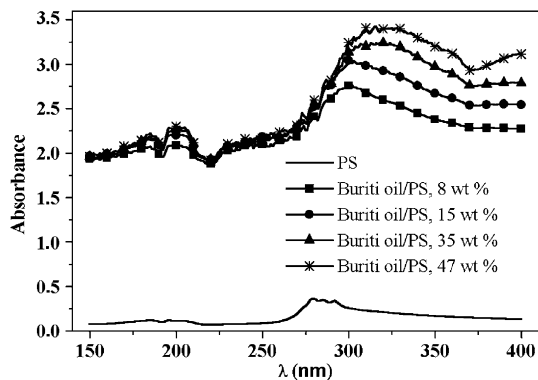


Fig. 4. UV absorption spectra of PS and Buriti oil/PS blends.

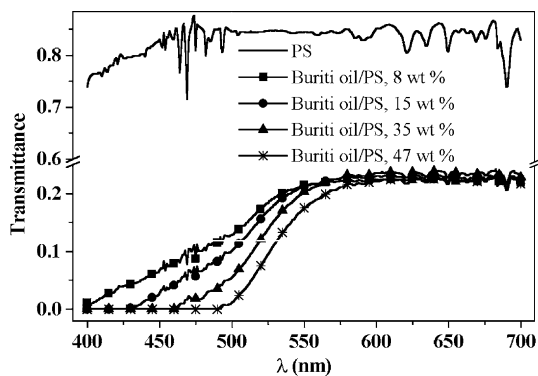


Fig. 5. Visible transmittance spectra of PS and Buriti oil/PS blends.

emit visible light exhibiting the photo-luminescent phenomena when it is properly UV excited. In Fig. 6, we can see that the PS mixed with Buriti oil presents a large band (around 510 nm) of emitted light when the samples are illuminated at 350 nm. We also observed a red shift in the emission band as a function of oil concentration.

Absorption spectroscopy in the UV region shows that the Buriti oil provides an increase of radiation absorption (up to 400%) by Buriti oil/PMMA blends, as indicated in Fig. 7. Absorption spectra of these blends reveal intense bands between 260

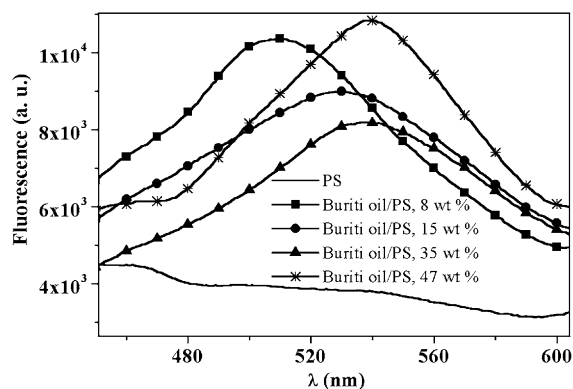


Fig. 6. Fluorescence spectra of PS and Buriti oil/PS blends.

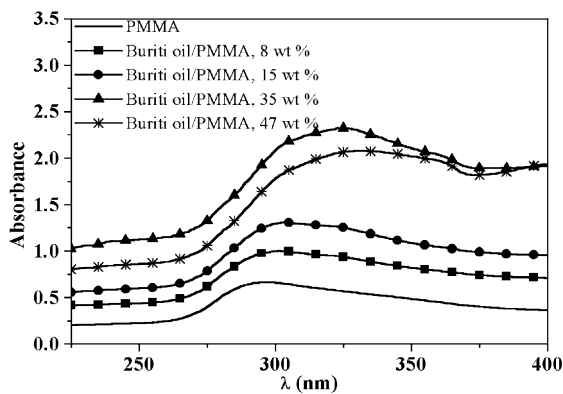


Fig. 7. UV absorption spectra of PMMA and Buriti oil/PMMA blends.

and 380 nm, with relative intensities proportional to the oil content, except for the blend with the major grade of Buriti oil. Even though exudation has not been observed, it is possible at higher oil concentrations that the Buriti oil has not been fully incorporated into the polymer matrix, and the most superficial coating undergoes the degradation reactions caused by light or atmospheric oxygen.

Transmission spectra in the visible region (Fig. 8) reveal that the PMMA mixed with Buriti oil presents one of the most notable properties of Buriti oil: light absorption in visible region (400 and

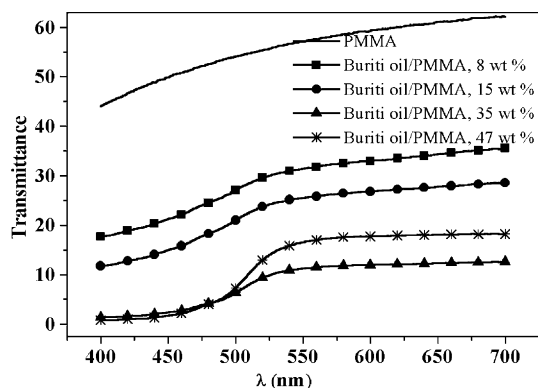


Fig. 8. Visible transmittance spectra of PMMA and Buriti oil/PMMA blends.

500 nm). Pure PMMA exhibits 60% transparency, while the mixed material underwent a transparency reduction with increasing oil content in the polymeric matrix. PMMA mixed with Buriti oil also presents photoluminescence related to the oil incorporated into the matrix (Fig. 9). The emission spectra of the blends exhibit a large band in the green region (530 to 580 nm) when the material is UV irradiated (350 nm).

The morphology of the samples was analyzed by SEM. In the micrographs of the fractured surfaces of the pure PS and Buriti oil/PS blends (Fig. 10) it can be observed that while pure PS presents a homogeneous surface, the Buriti oil/PS exhibit a lot of spherical cavities where the oil is located and immobilized. These cavities are regularly dispersed throughout the PS matrix, which may act as protection for the oil from degradation reactions generated by exposed to sunlight and atmospheric oxygen. The fractured surface of the pure PMMA

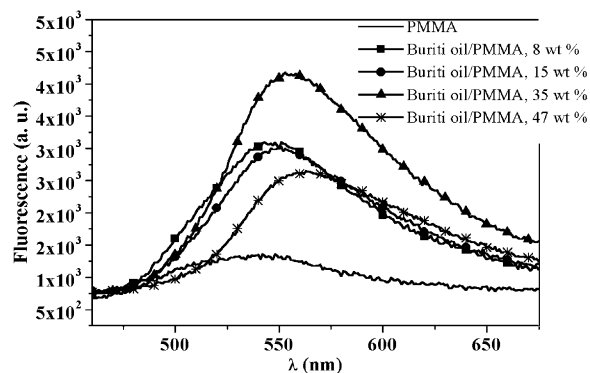


Fig. 9. Fluorescence spectra of PMMA and Buriti oil/PMMA blends.

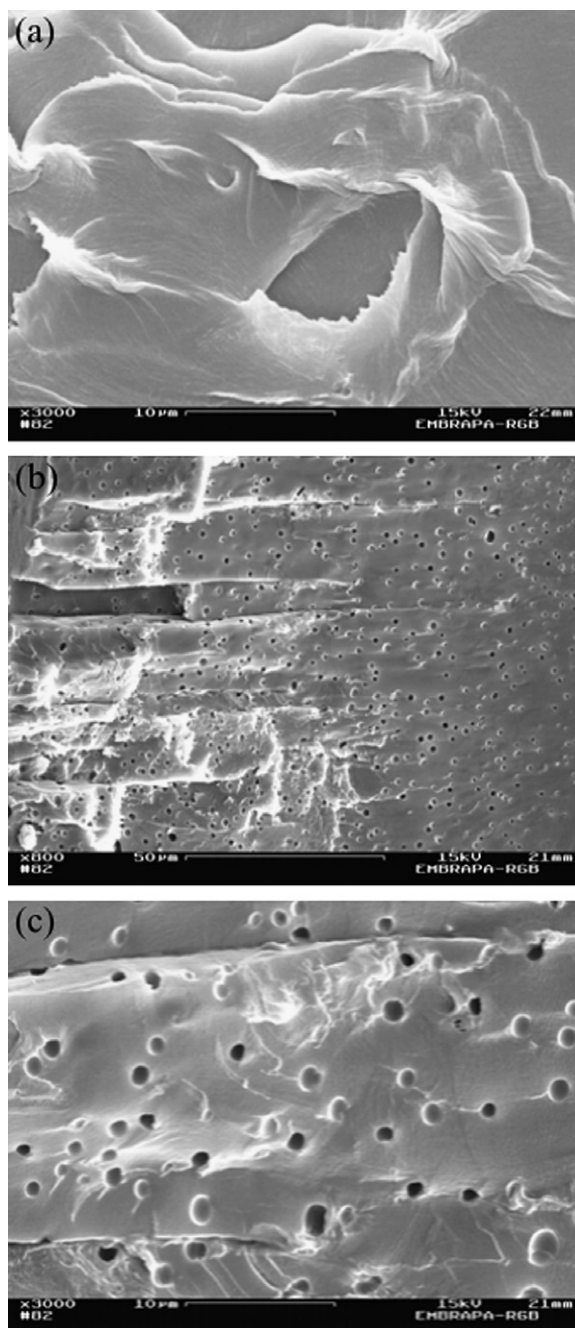


Fig. 10. SEM micrographs of the (a) pure PS ($\times 3000$) and Buriti oil/PS, 8 wt%, (b) $\times 800$ and (c) $\times 3000$.

(Fig. 11) shows layers and globules spread irregularly. In the Buriti oil/PMMA blends (Fig. 11) the oil is also located into cavities concentrated in one of the extremities of the longitudinal fracture of the sample. It can be noted that these cavities present an oval shape that may be linked to the

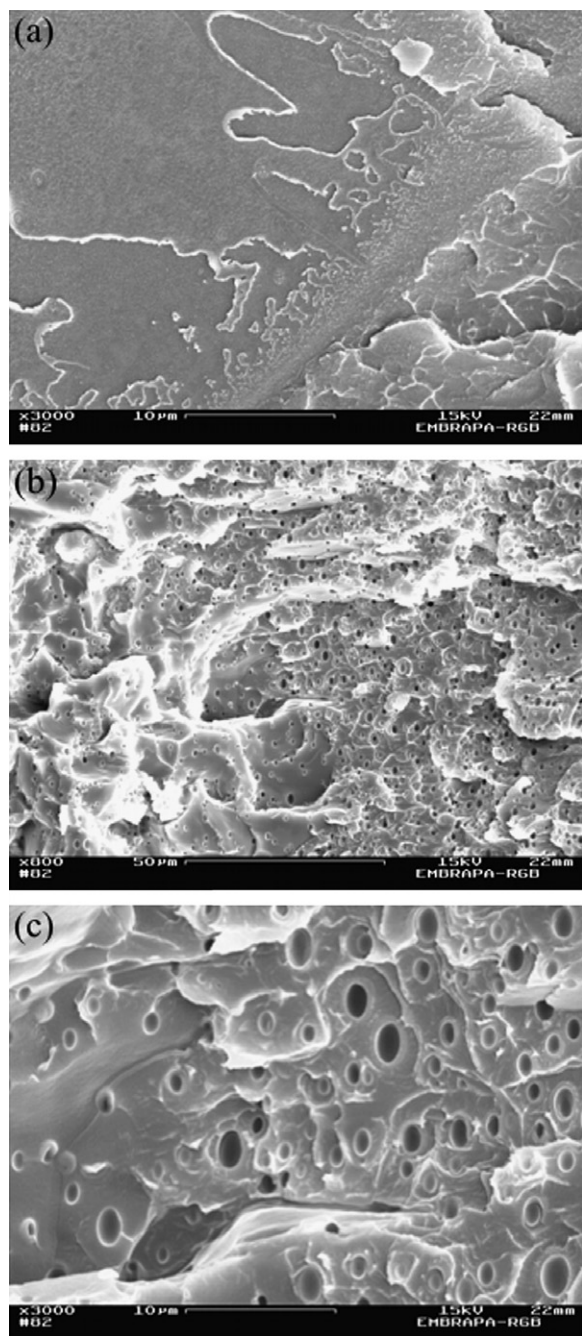


Fig. 11. SEM micrographs of (a) pure PMMA (×3000) and Buriti oil/PMMA, 8 wt%, (b) ×800 and (c) ×3000.

intermolecular interactions between the carboxylate groups of PMMA and the oil. Although these interactions have low energy they are present in vast quantities leading to a very good dispersion of Buriti oil in the matrix. The dispersed oil drops have diameters varying between 0.5 μm and 1.5 μm. We

can conclude that the oil's properties were not modified and consequently, as observed for the PS, it is protected from the damages caused by exposure to sunlight and atmospheric oxygen.

Based on the observed absorption and photoluminescence properties it is possible to predict different applications for this type of polymeric material. Our results show that the typical Buriti oil absorption as well as its photoluminescence properties can be incorporated in PS and PMMA polymer matrices getting it in a stable solid material with important optical properties with a variety of powerful applications such as electromagnetic wave filters, UV radiation detectors, photo-luminescent plastics, LED devices, etc.

4. Conclusions

This study presents new materials composed by a polymer [polystyrene or poly(methyl methacrylate)] that incorporated Buriti oil micro drops at different concentrations. This study contributes towards the initial characterization of the optical properties of the Buriti oil/PS and Buriti oil/PMMA blends. Preliminary results showed that the Buriti oil presents intense absorption (300–550 nm). Its absorption bands are related to the β-carotene presence. This interesting oil has a strong emission band (500–650 nm). The diluted Buriti oil's solutions, even after 8 h of exposition at ambient temperature and pressure with different conditions of lighting, continue exhibiting a considerable percentual absorbance of the initial oil. The results also revealed two important physical properties of Buriti oil when added to PS and PMMA matrices: absorption and emission of light. It was observed that both Buriti oil/PS and Buriti oil/PMMA present a strong radiation absorption in visible and ultraviolet regions. Furthermore, the maximum of absorption displaced itself towards longer wavelengths as a consequence of an increase in the oil content. A similar behavior was noted regarding to photoluminescence phenomena. All the studied blends, when irradiated at 350 nm, showed light emission in the visible region (from 508 nm to 539 nm and from 530 nm to 580 nm, respectively). The maximum light emission, which occurs around the green light region, undergoes a displacement to longer wavelengths following an increase in the oil's concentration in the matrices. The Buriti oil displays itself as a good alternative to produce polymeric materials that absorbs visible and ultraviolet radiation, and exhibits

photoluminescence. It is worthwhile to notice that the wavelength of maximum emission is related to the oil content in the matrices. In this sense, the importance of this work is to encourage the use of the Buriti oil as polymeric additive, since this oil is cheaper and more abundant natural resource of Amazonian region. Moreover, the use of this oil mixed with PS and PMMA matrices allows one to obtain polymeric blends that absorbs UV and visible radiation and emits light.

Acknowledgements

The authors are grateful for financial support from UnB-IQ, CNPq, FUNTEC/SECTAM, CAPES, FAP-DF and FINATEC and to Dr. J.A. Dias (IQ-UnB) for useful discussions.

References

- [1] Hawkins WL. Polymer degradation and stabilization. Polymer: properties and applications, vol. 8. Berlin: Springer-Verlag; 1984.
- [2] Al-Malaika S, Ashley H, Issenhuth S. The antioxidant role of α -tocopherol in polymers I. The nature of transformation products of α -tocopherol formed during melt processing of LDPE. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 1994;32(16): 3099–113.
- [3] Al-Malaika S, Goodwin C, Issenhuth S, Burdick D. The antioxidant role of α -tocopherol in polymers II. Melt stabilising effect in polypropylene. *Polym Degrad Stab* 1999;64:145–56.
- [4] Al-Malaika S, Issenhuth S. The antioxidant role of α -tocopherol in polymers III. Nature of transformation products during polyolefins extrusion. *Polym Degrad Stab* 1999;65:143–51.
- [5] Huang H, He Q, Lin H, Bai F, Cao Y. Properties of an alternating copolymer and its applications in LEDs and photovoltaic cells. *Thin Solid Films* 2005;477:7–13.
- [6] Suzuki H. Organic light-emitting materials and devices for optical communication technology. *J Photochem Photobiol A* 2004;166:155–61.
- [7] Cuppoletti CM, Rothberg LJ. Persistent photoluminescence in conjugated polymers. *Synth Met* 2003;139:867–71.
- [8] Miozzo L, Papagni A, Cerminara M, Meinardi F, Tubino R, Botta C. Sensitized green emission in an electrically active polymer doped with a fluorinated acridine. *Chem Phys Lett* 2004;399:152–6.
- [9] Sales MJA, Serra OA, de Barros GG. Energy transfer to Eu (III) in the solid-state low-density polyethylene-poly(acrylic acid) and low-density polyethylene- Fe_2O_3 -poly(acrylic acid) matrices. *J Appl Polym Sci* 2000;78:919–31.
- [10] Uthirakumar P, Suh E-K, Hong C-H, Lee Y-S. Synthesis and characterization of polyesters containing fluorescein dye units. *Polymer* 2005;46:4640–6.
- [11] Huang Y, Lu Z, Peng Q, Jiang Q, Xie R-G, Han S-H, Dong L, Peng J-B, Cao Y, Xie M-G. Luminescent properties of coumarin-doped MEH-PPV and novel coumarin-terminated MEH-PPV. *Mater Chem Phys* 2005;93:95–9.
- [12] Liao L, Pang Y, Ding L, Karasz FE. Optical properties of poly[(1,4-phenylenevinylene)-alt-(1,3-phenylenevinylene)]s with *cis*-vinylene structure and short side chain. *Thin Solid Films* 2005;479:249–53.
- [13] Yoon BN, Chang I-H, Choi S-H, Choi DH, Cho MJ, Kim J-H. Unusual behaviours of photoluminescence by long-term illumination in alkoxy-substituted phenylene vinylene polymer. *Synth Met* 2005;150:213–6.
- [14] Yang S-H, Chen J-T, Li A-K, Huang C-H, Chen K-B, Hsieh B-R, Hsu C-S. New soluble poly(2,3-diphenylphenylene vinylene) derivatives for light-emitting diodes. *Thin Solid Films* 2005;477:73–80.
- [15] Tang R, Xu X, Cheng C, Yu G, Liu Y, Xi F. Synthesis and luminescence properties of novel phenyl-substituted poly(*p*-phenylene vinylene) derivatives. *Synth Met* 2005;150:63–71.
- [16] Marletta A, Gonçalves VC, Balogh DT. Effect of temperature on emission of MEH-PPV/PS solid-state solution. *J Lumin* 2005;116:8793.
- [17] Nguyen TP, Yang SH, Le Rendu P, Khan H. Optical properties of poly(2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-phenylene vinylene) deposited on porous alumina substrates. *Composites Part A* 2005;36:515–9.
- [18] Cumpston BH, Jensen KF. Photo-oxidation of polymers used in electroluminescent devices. *Synth Met* 1995;73: 195–9.
- [19] Arora AP, Halek GW. Structure and cohesive energy density of fats and their sorption by polymer films. *J Food Sci* 1994;56:1325–7.
- [20] Li F, Hanson MV, Larock RC. Soybean oil-divinylbenzene thermosetting polymers: synthesis, structure, properties and their relationships. *Polymer* 2001;42:1567–79.
- [21] Okieimen FE. Studies in the utilisation of epoxidised vegetable oils as thermal stabiliser for polyvinyl chloride. *Indus Crops Prod* 2002;15:71–5.
- [22] Okieimen FE, Eromonsele OC. Stabilising effect of derivatives of Khaya seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Eur Polym J* 2000;36:525–37.
- [23] Aigbodion AI, Okieimen FE. Kinetics of the preparation of rubber seed oil alkyls. *Eur Polym J* 1996;32:1105–8.
- [24] Okieimen FE, Sogbaiké CE. Stabilising effect of derivatives of jatropa seed oil on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Eur Polym J* 1996;32:1457–62.
- [25] Schuchardt U, Sercheli R, Vargas RM. Transesterification of vegetable oils: a review. *J Braz Chem Soc* 1998;9:199–210.
- [26] Barret LW, Sperling LH, Murphy CJ. Naturally functionalized triglyceride oils in interpenetrating polymer networks. *J Am Oil Chem Soc* 1993;70:523–34.
- [27] Schuchardt U, Vargas RM, Gelbard G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *J Mol Catal A: Chem* 1996;109:37–44.
- [28] Lognay G, Trebejo E, Jordan E, Marlier M, Severin M, de Zárate IO. Investigaciones sobre el aceite de *Mauritia flexuosa* L. *Grasas y Aceites* 1987;38:303–7.
- [29] França LF, Reber G, Meireles MAA, Machado NT, Brunner G. Supercritical extraction of carotenoids and lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*): a fruit of the Amazon region. *J Supercrit Fluids* 1999;14:247–56.

- [30] Bernal-Alvarado J, Mansanares AM, da Silva EC, Moreira SGC. Thermal diffusivity measurements in vegetable oils with thermal lens technique. *Rev Sci Instrum* 2003;74:697–9.
- [31] Garcia-Quiroz A, Moreira SGC, de Moraes AV, Silva AS, Rocha GN, Alcântara P. Physical and chemical analysis of dielectric properties and differential scanning calorimetry techniques on Buriti oil. *Instrum Sci Technol* 2003;31:93–101.
- [32] Albuquerque MLS, Guedes I, Alcântara P, Moreira SGC. Infrared absorption spectra of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil. *Vib Spectrosc* 2003;33:127–31.
- [33] Albuquerque MLS, Guedes I, Alcântara P, Moreira SGC, Neto NMB, Correa DS, et al. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. *J Braz Chem Soc* 2005;16:1113–7.
- [34] Keinonen T. Investigation of grating recording in betacarotene–polystyrene film. *J Mod Opt* 1997;44:555–62.
- [35] Kakegawa N, Ogawa M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. *Appl Clay Sci* 2002;22:137–44.
- [36] Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley & Sons; 1991.
- [37] van den Berg JDJ, Vermist ND, Carlyle L, Holcapek M, Boon JJ. Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols. *J Sep Sci* 2004;27:181–99.
- [38] Arudi RL, Sutherland MW, Bielski BHJ. Purification of oleic acid and linoleic acid. *J Lipid Res* 1983;24:485–8.
- [39] Kapoor R, Reaney M, Westcott ND. Conjugated linoleic acid oils. In: Fereidoon S, editor. Canada: John Wiley & Sons Inc.; 2005. p. 1–35.
- [40] Renge I, van Grondelle R, Dekker JP. Matrix and temperature effects on absorption spectra of β -carotene and pheophytin a in solution and in green plant photosystem II. *J Photochem Photobiol A* 1996;96:109–21.
- [41] Atkins PW. Physical chemistry. Oxford: Oxford University Press; 1997.