



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95118640.X

[51]Int.Cl⁶

C07F 7/18

[43]公开日 1996 年 7 月 17 日

[22]申请日 95.10.6

[30]优先权

[32]94.10.7 [33]FR[31]9412004

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 H·理查德 M·利杜克
A·拉格朗日

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

C07D249/06 A61K 7/40

A61K 7/06

权利要求书 7 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

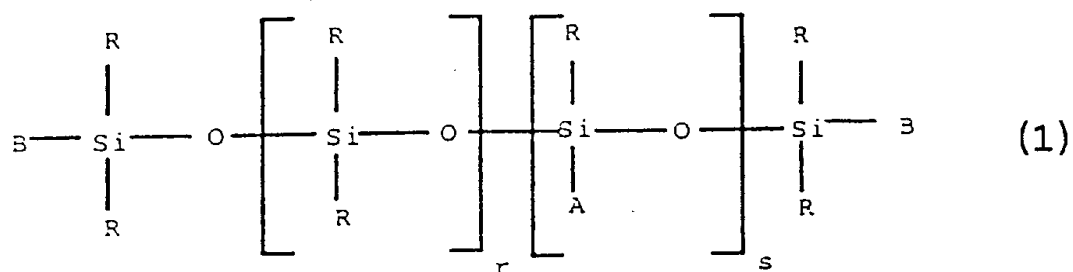
[54]发明名称 新的防晒剂, 含该防晒剂的光保护化妆
组合物及应用

[57]摘要

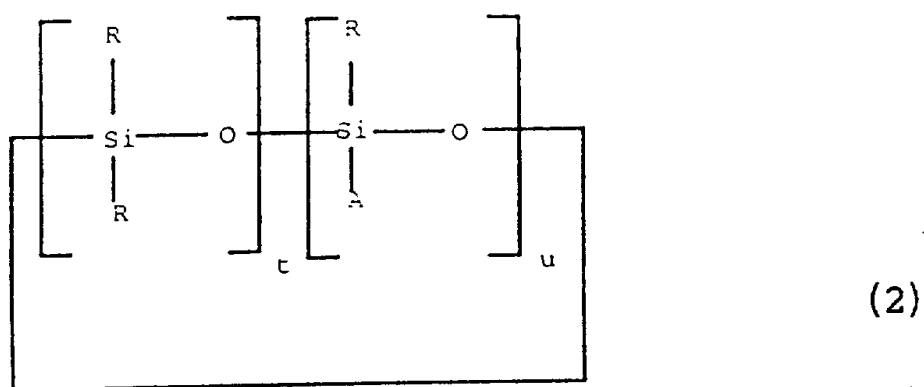
本发明涉及短链、支链或环状双有机硅氧烷类, 或者三有机硅烷类的新化合物, 它们的共同特点就是具有至少一个烷氧基苯并三唑官能, 这些化合物具体地用作保护皮肤和头发防紫外线照射的化妆组合物中的有机防晒剂。本发明还涉及上述化合物在所述化妆方面的应用, 以及含有这些化合物具有良好特性的化妆组合物。最后, 作为本身新的有效工业产品, 尤其作为皮肤和头发光保护性化妆组合物的防晒剂本发明, 还涉及在上述新化合物合成中可使用的烯属不饱和的烷氧基苯并三唑。

权 利 要 求 书

1. 具有下列化学式的新化合物:



或



或



化学式(1)-(3)中:

-R, 相同或不同, 它们选自于C₁-C₁₀烷基、苯基及-3,3,3-三氟

丙基,至少80%(数量)的R基是甲基,

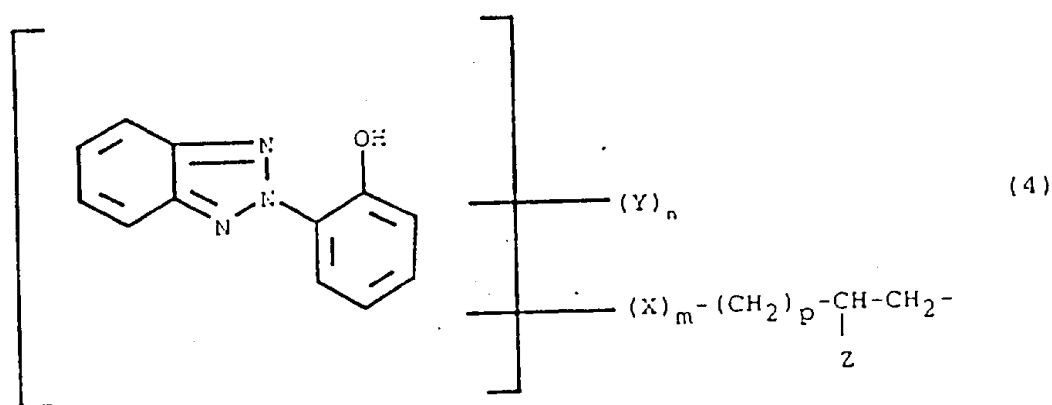
-B,相同或不同,选自于上面的R基和后面确定的A基,

-R',相同或不同,它们选自于C₁-C₈烷基或苯基,

-I是包括0和50在内的0-50中的一个整数,而S是包括0和20 在内的0-20中的一个整数,条件是如果S为0,那么至少两个符号B中的一个代表A,

-u 是包括1和6在内的1-6中的一个整数,而t是包括0和10 在内的0-10中的一个整数,并且t+u等于或大于3,

-而符号A代表直接与硅原子相连的一价基,而且它符合下述化学式(4);



化学式(4)中:

-Y,相同或不同,它们选自于C₁-C₈烷基、卤素和C₁-C₄烷氧基,同时考虑到在这后一种情况下,同一个芳环中的两个邻近Y一起形成一个亚烷二氧基,其中亚烷基含有1-2个碳原子,

-X代表O或NH,

-Z代表氢或一个C₁-C₄烷基,

-n是包括0和3在内的0-3中的一个整数,

-m是0或1,同时考虑到:当m为0或当m等于1而X表示NH时,那么必需 (i) n不能是0,以及 (ii) 至少有一个Y是烷氧基

-p表示包括1和10在内的1-10中的一个整数。

2. 根据权利要求1所述的新化合物,它们符合化学式(1)或(2),其特征在于R基都是烷基。

3. 根据权利要求2所述的新化合物,其特征在於:R基是甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基或2-乙基己基。

4. 根据权利要求3所述的新化合物,其特征在於:R基是甲基。

5. 根据上述权利要求中任一项所述的新化合物,它符合化学式(1),其特征在於:B基是烷基。

6. 根据权利要求5所述的新化合物,其特征在於:B基是甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基或2-乙基己基。

7. 根据权利要求6所述的新化合物,其特征在於:B基是甲基。

8. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,它们符合化学式(1),其特征在於:r是包括0和3之内的0-3之间的一个整数,S是包括0和3在内的0-3之间的一个整数。

9. 根据权利要求1-4中任一项所述的新化合物,它们符合化学式(2),其特征在於:t+u是包括3和5在内的3-5之间的数。

10. 根据权利要求1所述的新化合物,它们符合化学式(3),其特征在於:R'基是选自于甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基或2-乙基己基中的烷基。

11. 根据权利要求10所述的新化合物,其特征在於:R'是甲基。

12. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征

在于:n不是0,最好等于1或2,Y选自于甲基、叔-丁基和C₁-C₄烷氧基。

13. 根据权利要求12所述的新化合物,其特征在于:Y是甲基或甲氧基。

14. 根据权利要求13所述的新化合物,其特征在于:Y是甲氧基。

15. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征在于:Z是氢或甲基。

16. 根据上述权利要求中任一项所述的新化合物,其特征在于:m不是0,而x代表0。

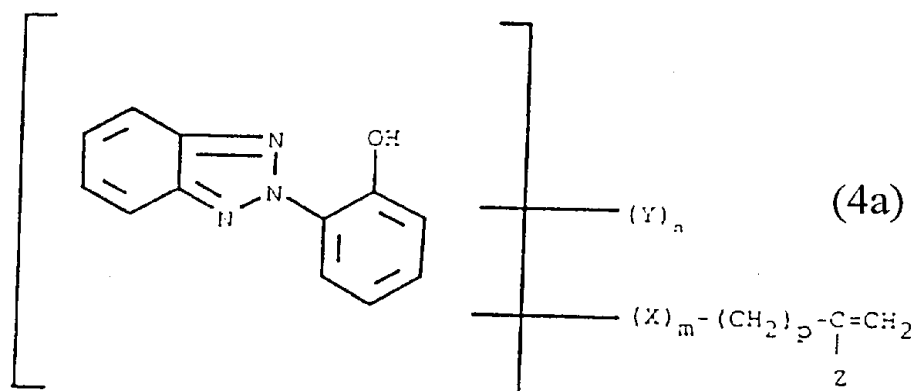
17. 根据上述权利要求中任一项所述的新化合物,其特征在于:p等于1。

18. 根据上述权利要求中任一项所述的新化合物,其特征在于:链节-(X)_m-(CH₂)_p-CH(Z)-CH₂- 连接在苯并三唑结构单元上是接在该单元的3,4,4'或5位。

19. 根据权利要求18所述的新化合物,其特征在于:上述连接是在3、4或5位。

20. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征在于:取代基Y连接在苯并三唑结构单元上是在该单元的3,4,4', 5和/或6位。

21. 符合下列化学式的新的烯属不饱和苯并三唑衍生物:



式中Y,X,Z,n,m和p是具有在权利要求1所给出的意义。

22. 根据权利要求21所述的新衍生物,其特征不在于:n不是0,最好等于1或2,而Y选自于甲基、叔-丁基和C₁-C₄烷氧基。

23. 根据权利要求22所述的新衍生物,其特征不在于: Y 是甲基或甲氧基。

24. 根据权利要求23所述的新衍生物,其特征不在于:Y是甲氧基。

25. 根据权利要求21-24中任一权利要求所述的新衍生物,其特征不在于: Z 是氢或甲基。

26. 根据权利要求21-25中任一权利要求所述的新衍生物,其特征不在于:m不是0而x代表0。

27. 根据权利要求21-26中任一项所述的新衍生物,其特征不在于:p等于1。

28. 根据权利要求21-27中任一权利要求所述的新衍生物,其特征不在于:链节-(X)_m-(CH₂)_p-C(Z)=CH₂连接到苯并三唑结构单元上是

在该单元的3,4,4'或5位。

29. 根据权利要求28所述的新衍生物,其特征在于: 上述连接是在3,4或5位。

30. 根据权利要求21-29中任一权利要求所述的新衍生物, 其特征在于: 取代基Y连接到苯并三唑结构单元上是在该单元的3,4,4',5和/或6位。

31. 化学式(1)-(3)化合物或化学式(4a)衍生物,如分别在权利要求1-20及21-30中任一项所限定的那些化合物,用作在UV-A和/或UV-B范围内活性防晒剂。

32. 化妆组合物,特别是防紫外线照射的化妆组合物, 其特征在于: 在化妆上可接受的载体中,该组合物含有有效量的至少一种在权利要求1-20中任一项所限定的化合物。

33. 根据权利要求32所述的化妆组合物,其特征在于: 上述化妆上可接受的载体至少含有一种脂肪相或一种有机溶剂。

34. 根据权利要求33所述的化妆组合物,其特征在于: 上述载体呈水包油或油包水型乳化液状,优选为水包油型的乳液状。

35. 根据权利要求32-34中任一项所述的化妆组合物, 其特征在于: 一种或几种防晒化合物的含量,以组合物的总重量计为0.1-20%(重量)。

36. 根据权利要求35所述的化妆组合物,其特征在于: 所述含量为0.5-10%(重量)。

37. 保护皮肤和/或头发防紫外线照射,特别是防太阳照射的方法,其特征在于: 该方法就是把如在前述权利要求中任一权利要求所

限定的,有效量的至少一种化合物,或者至少一种衍生物或至少一种组合物,涂敷在皮肤和/或头发上。

说明书

新的防晒剂,含该防晒剂的光保护 化妆组合物及应用

本发明涉及新的短链、直链或环状的双有机硅氧烷类化合物或者三有机硅烷, 其共同特点是都具有至少一种烷氧基苯并三唑官能, 更具体地说这些化合物可用作有机防晒剂加到用来保护皮肤和头发抗紫外线的组合物中。本发明还涉及所述化合物在上面提到的化妆方面的应用以及含有这些化合物而具有改进性能的化妆组合物。最后,作为本身就是新的有效的工业产品,尤其是作为皮肤和头发光保护性化妆组合物的防晒剂来说,本发明还涉及上述新化合物合成中使用的烯属不饱和的烷氧基苯并三唑类。

人们都知道:波长为280-400nm的光辐射可使人体表皮变成褐色;特别是大家所知道的命名为UV-B的波长为280-320nm 的光线能引起皮肤出现红斑和晒伤,这可能妨碍了自然晒黑的过程,因而最好要滤除这种UV-B光线。

大家也知道:波长为320-400nm的UV-A光线可使皮肤变成褐色,这些波长的光线也可以造成皮肤衰老,特别是在过敏性皮肤或连续暴露在阳光下的皮肤的情况下就更是如此。UV-A光线尤其可引起皮肤弹性的损坏和出现皱纹,从而导致皮肤过早衰老。这些光线促使红斑反应的发生或者在某些人身上使这种反应更扩大,甚至还可成为光毒性反应或光照过敏反应的根源。因此也希望滤除UV-A光线。

到目前为止,已经推荐出了大量的用于皮肤光保护(UV-A和/或UV-B)的化合物。

其中大部分是芳族化合物,它们吸收UV(紫外线)的范围在280-315nm或在315-400nm,或者在这两个波段的整个范围之内。它们往往都被配制在防晒组合物中,这类防晒组合物都呈水包油型乳状液(也就是说是一种化妆上可接受的载体由含水分散连续相和含油的已分散非连续相所构成),因此这些防晒组合物含有不同浓度的一种或几种具有芳族官能的亲脂和/或亲水性常用有机防晒剂,它们能选择性地吸收有害的UV光线,这些防晒剂(及其量)都根据所要求的保护指数而加以选择[保护指数(IP)在数学上是以采用UV防晒剂时达到产生红斑阈值所必需的照射时间与未采用UV防晒剂而达到产生红斑阈值所必需的时间之比表示的]。

除了其滤光防晒性能外,这些具有防紫外(UV)活性的化合物还应该在含有其化合物的组合物中具有良好的化妆性能,而且在常用溶剂中还具有良好的溶解度,特别是在诸如油和脂肪的这类脂肪物质中更是如此,还具有良好的耐水性和耐汗性(剩留)。

为此而曾推荐的所有芳族化合物之中,尤其可以列举P-氨基苯甲酸衍生物,亚苄基樟脑衍生物、肉桂酸衍生物和苯并三唑衍生物。然而,这类物质中某些物质不具有适于在防晒组合物中作UV防晒剂使和所要求的多种特性。特别是它们的固有滤光性能可能不够,它们在各种不同类型的在光保护上所使用的配方中的溶解度往往不够好(尤其是脂溶性),它们没有足够的光稳定性(光致稳定度),而且其耐水性和耐汗性较差。还希望这些防晒物质不渗透到皮肤中。

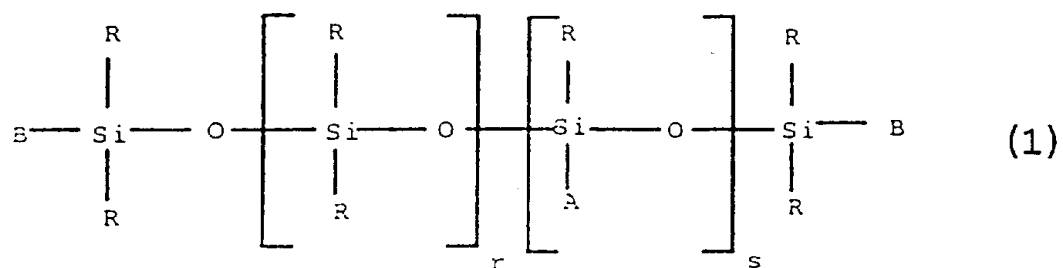
这样,在苯并三唑类防晒物质这种较特殊情况下,人们曾力求得

改进特性的产品,特别是在其脂溶性和化妆性能方面的改进,方法是通过接枝(氢化硅烷化)把苯并三唑滤光基团固定在硅氧烷类(有机聚硅氧烷)的大分子链上。在以申请人的名义申请的专利申请EP 0392883中所描述的这种技术,的确得到了一些令人感兴趣的化合物(这些产物的公知通用名称是"防晒硅氧烷"),但是该化合物的脂溶特性可能还显得不够,此外,为了使用这类产物而得到满意的防晒特性,常常必需使用相当大量的这类防晒聚合物,这一点表现在含有那些物质的配方具有较差的化妆特性。

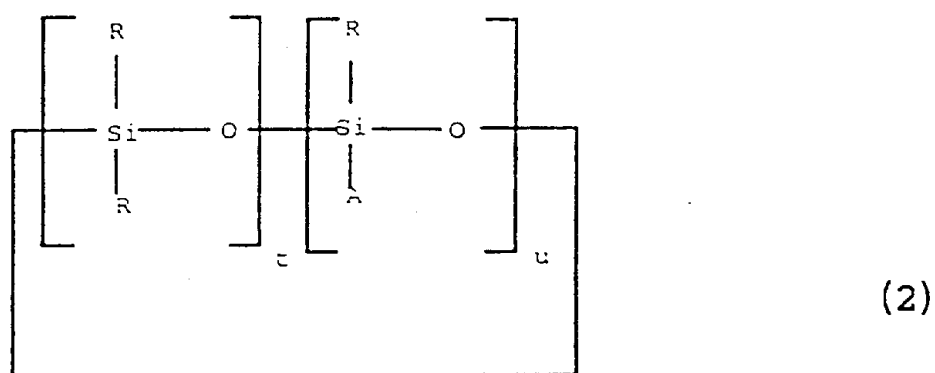
本发明的目的就是解决上述这些问题,同时提出一些新化合物(防晒硅氧烷类的、具有苯并三唑官能的),这些新化合物具有良好的特性,它们在脂肪类化合物中的溶解度,它们的化妆特性,以及它们对UV的固有吸收性能方面尤其如此。

更确切地说,已经发现,根据本发明,特别是通过氢化硅烷化反应把一种或几种苯并三唑的特殊衍生物,更准确地说是烷氧基苯并三唑同特殊的直链或环状硅氧烷链或一种特殊硅烷结合,有可能得到新的防晒硅氧烷类化合物,它可克服现有技术中防晒硅氧烷的不足,这些新化合物尤其具有很高的防晒特性。在常用的有机溶剂中溶解度非常好具体地在诸如油的脂肪类化合物的溶解度很好,而且还具有出色的化妆特性,这就使它们特别适合作为防晒剂用于化妆组合物之中或制备这些化妆组合物,这些化妆组合物用于防止紫外线照射而保护皮肤和/或头发。

因此本发明的第一个目的在于新化合物,其特征在于它们符合下述化学式(1)-(3):



或



或



化学式(1)-(3)中:

-R, 相同或不同, 它们选自于 C_1 - C_{10} 烷基、苯基及3,3,3-三氟丙基, 至少80%(数量)的R基为甲基,

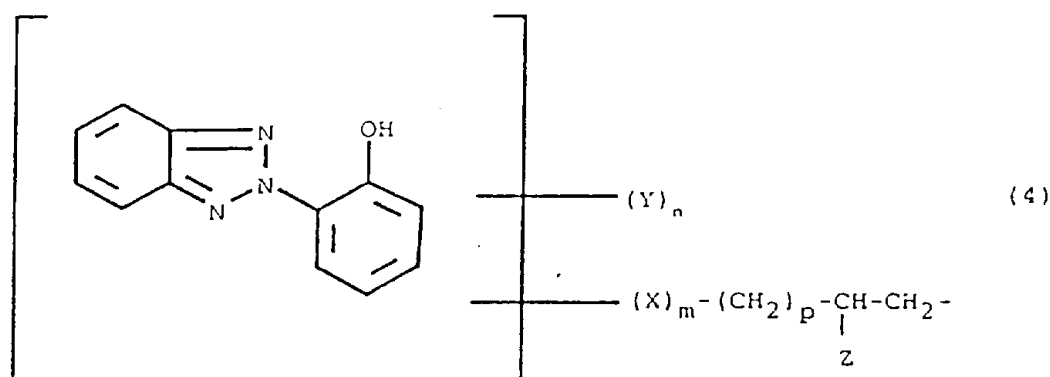
-B, 相同或不同, 选自于上述的R基及下面定义的A基,

-R', 相同或不同, 选自于 C_1 - C_8 烷基或苯基,

- r 是包括0和50在内的0-50中的一个整数,而S是包括0和20 在内的0-20中的一个整数,条件是如果S为0时那么至少两个符号B中的一个代表A,

-u 是包括1和6在内的1-6中的一个整数,而t是包括0和10 在内的0-10中的一个整数,同时要求t+u等于或大于3,

-以及,符号A代表直接与硅原子相连的一价基,而且它符合下述化学式(4);



化学式(4)中:

-Y,相同或不同,选自于 C_1-C_8 烷基、卤素和 C_1-C_4 烷氧基,在这后一种情况下,同时要求同一个芳环中的两个相邻Y一起可以构成一个亚烷基二氧基,其中亚烷基含有1-2个碳原子,

-X代表O或NH,

-Z代表氢或一个 C_1-C_4 烷基,

-n是包括0和3在内的0-3中的一个整数,

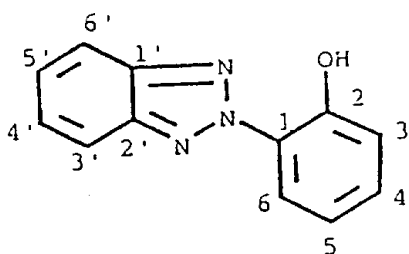
-m是0或1,同时要求:当m为0或当m为1而X表示NH时,那么就必需

是(i)n不能为0,以及(ii)至少有一个Y是烷氧基,

-p表示包括1和10在内的1-10中的一个整数。

在上述的化学式(1)-(3)中,A表示由苯并三唑衍生的基团,它在固定到初始硅氧烷化短链上或初始硅烷上以后赋予直链(化学式(1))或环状(化学式(2))双有机硅氧烷型化合物或三有机硅烷型(化学式(3))的化合物具有吸收紫外线的特性,所述紫外线的波长范围为280-400nm。正如上面所指出的那样,以及如同上面给定的化学式(4)定义所表示的那样,该基团必需至少一种烷氧基官能固定在苯并三唑两个芳环中的至少一个芳环上,而该烷氧基官能可带有Y取代基或保证苯并三唑连接到硅氧烷或硅烷链上的基。本发明化合物的最大优点之一就在于可根据由在防晒剂结构单元A上这种或这些烷氧基团所占的位置而得到完全是UV-A防晒剂,或者相反地完全是UV-B防晒剂,在所有这些情况下,其消光系数都明显高于采用现有技术的防晒剂硅氧烷所达到的消光系数。因而,仅仅作为实例来说,在苯环(位3)上羟基邻位有烷氧基的衍生物可得到能吸收大部分UV-B的防晒硅氧烷,而在同样羟基的间位(即位4和/或6)有烷氧基的衍生物得到能吸收大部分UV-A的防晒硅氧烷。

正如上面给出的化学式(4)所表示的那样,链节 $-(X)_m-(CH_2)_p-CH(Z)-CH_2-$ 接到苯并三唑结构单元上(它可保证所述苯并三唑结构单元与硅氧烷或硅烷链的硅原子连接)根据本发明可以在由两个苯并三唑芳环所提供的任何空位实现:



优选地,在3,4,5位(带羟基官能的芳环)或4'位(与三唑环邻近的苯环),而更优选地在3,4或5位进行这种连接。

同样,取代基结构单元Y可在苯并三唑中任何其它空位中连接。然而最好地,这种连接是在3,4,4',5或6位。

在上述化学式(1)-(3)中,烷基可以是直链的或支化的,具体地它所选自于下述基中:甲基、乙基、n-丙基、异丙基、n-丁基、异丁基、叔-丁基、n-戊基、异戊基、新戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、2-乙基-己基-和叔-辛基。本发明优选的烷基R、R'和B是甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基和2-乙基己基。更优选地R、R'、B都是甲基。

在上述的化学式(1)-(3)化合物中,人们比较喜欢使用符合化学式(1)或化学式(2)的化合物,也就是具有短链、直链或环链的双有机硅氧烷。

在本发明的直链或环状双有机硅氧烷中,人们尤其更喜欢统计衍生物或完全确定的嵌段衍生物,它们具有至少一个,更优选地具有下述全部特性:

- R是烷基,而更优选地是甲基,
- B是烷基,而更优选地是甲基(化学式(1)直链化合物的情况),

-r为0和3在内的0-3, S为0和3在内的0-3 (化学式(1) 直链化合物的情况),

-t+u为3-5 (化学式(2) 环状化合物的情况),

-n不为0, 最好等于1或2, 此时Y选自于甲基、叔-丁基或C₁-C₄烷氧基, 但是优选地选自于C₁-C₄烷氧基, 而最优选为甲氧基,

-Z是氢或甲基,

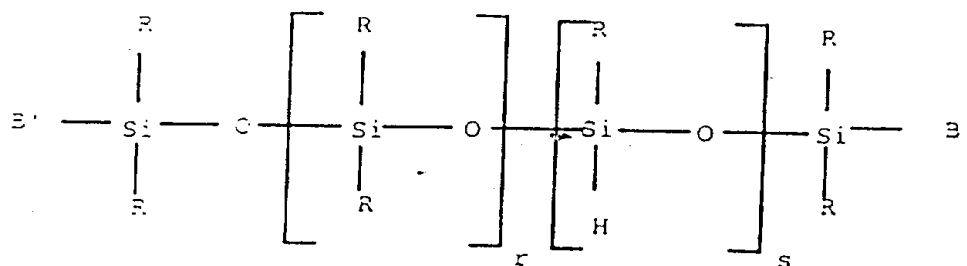
-X表示O (m≠0)

-p等于1,

因此可作这样的考虑: 在所有的情况下, 至少一个烷氧基官能直接连到苯并三唑衍生物上。

为了制备化学式(1)和(2)的硅氧烷防晒剂, 通常可以用相应的硅氧烷进行氢甲硅烷基化反应(即 $\equiv\text{Si}-\text{H}+\text{CH}_2=\text{C}-\dots\dots>\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-$)式中, 例如所有的A基都是氢原子。该初始硅氧烷后来被命名为SiH衍生物; SiH基可在硅氧烷链中和/或链端。这些SiH衍生物是硅氧烷工业中熟知的产品, 并且通常在商业中可自由买卖。比如它们在美国专利US-A3220972, US-A-3697473和US-A-4340709中都被描述过了。

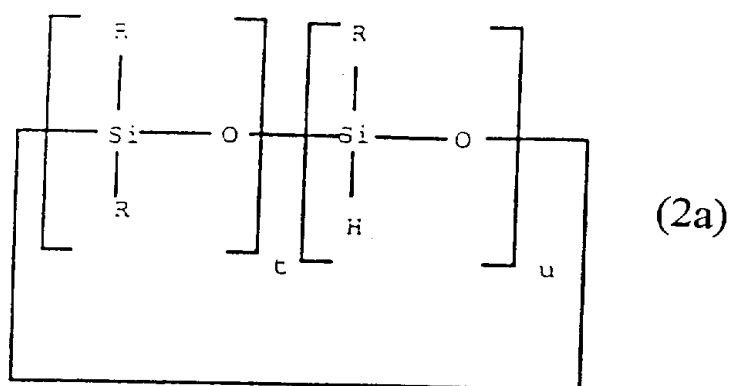
这种SiH衍生物因此可用下述化学式(1a)表示:



(1a)

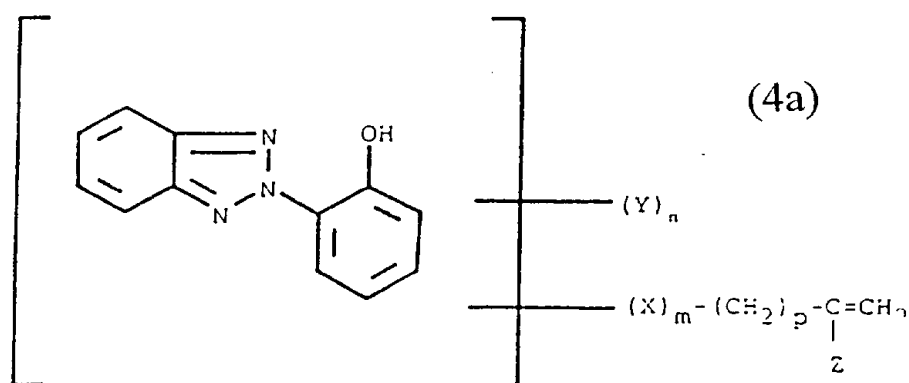
式中R、r和S是都是上述化学式(1)所给出的意义,而基B' 相同或不相同,它们选自于R基和氢原子。

该SiH衍生物或者可用下述化学式(2a)表示:



式中R、t和u都具有上面化学式(2)所给出的意义。

对于这种化学式(1a)或(2a)的SiH衍生物,倒是可对下述化学式(4a)苯并三唑有机衍生物进行经典的氢甲硅烷基化反应,该反应是在有效催化量铂催化剂的情况下进行的:



其中Y、X、Z、n、m和p都具有上面或(4)所给出的意义。

适合制备上述化学式(4a)产品的一些方法在US-4316033和US-4328346中作了具体描述。

另外,为了导致上述化学式(1a)或(2a)化合物与上述化学式(4a)化合物之间的氢甲硅烷基化反应而继续操作的详细条件都在前述专利申请EP-0392883中给出了,在这一点上其技术说明作为参考资料已完全列在本发明说明书中。

有关前面指出的化学式(3)三有机硅烷类防晒剂的制备,可如上面指出的那样进行,往往采用化学式 $(R')_3Si-H$ (式(3a))的初始硅烷(其中 R' 与化学式(3)化合物的意义相同)与前面确定的化学式(4a)苯并三唑有机衍生物进行氢甲硅烷基化反应。

正如前面所指出的那样,上述化学式(4a)的单烯属不饱和的苯并三唑有机生衍生物构成了自身有效的新产品,从这个意义上讲,它们也就成了本发明的组成部分,正如它们用作UV-A和/或UV-B范围内的防晒剂,具体地用在用于光保护皮肤和头发的化妆组合物中。

与诸如专利申请说明书EP 0392883中所描述的现有技术硅氧烷防晒剂相比,本发明的硅氧烷防晒剂具有一种或几种不同的主要结构,按其显著的特性的根源来说是:硅氧烷链上接枝了苯并三唑结构单元,首先这些链短得多,其次是由苯并三唑衍生的结构单元往往有至少一个烷氧基官能。

如前面所指出的那样,上述化学式(1)-(3)的化合物对紫外线辐射(根据产品的结构不同,是UV-A或UV-B)来说明具有非常好的固有防晒性能。把不同结构的产品混合起来,更准确地说就是将具有完全UV-A活性的本发明的产品与具有完全UV-B活性的本发明产品混合在一起,这样就可能配制出一种组合物在整个有害的UV范围内(UV-A+UV-B)都具有异常的防晒作用,这就成了一个显著的优点。此外,根据其很强的脂溶特性,上述化学式(1)-(3)化合物可使用很大的浓度,这就使最终组合物具有很高的保护指数;另外,这些化合物可均匀地分散在一些常用的化妆载体中,这些化妆载体含有至少一种在化妆上可接受的脂肪相或有机溶剂,因此,可将这些化合物涂敷在皮肤或头发上形成一层有效的保护膜。最后,这些化合物的化妆特性也非常好,特别是这些产品与现有技术的防晒硅氧烷相比粘性低而且更甘甜舒适。

因此本发明还有一个目的在于化妆组合物,在最好含至少一种脂肪相或有机溶剂的化妆上可接受的载体中,这种组合物含有有效量的至少一种前面所确定的化学式(1)-(3)化合物。

化学式(1)-(3)的化合物的比通常是,以该组合物的总重量计为0.1%-20%(重量),优选为0.5%-10%(重量)。

本发明化妆组合物可用作人体表皮或头发防紫外线的保护性组

合物,用作防晒组合物或用作化妆品。

这种组合物可单独成为洗剂、浓洗剂、凝胶、香脂、乳状液、粉剂、固体杆状物,也可调制成为气溶胶呈泡沫状或喷雾状。

该组合物可含有在本技术领域通常使用的化妆添加剂,诸如脂肪类化合物、有机溶剂、硅氧烷、增稠剂、软化剂、附加防晒剂、抗泡沫剂、水合剂、香料、防腐剂、表面活性剂、填料、多价螯合剂;阴离子、阳离子、非离子或两性聚合物及其混合物、推进剂、碱化剂或酸化剂、染料、颜料或超微颜料,尤其是用物理阻断紫外光辐射达到补充性光保护作用的那些添加剂,或者化妆上通常使用的任何其他组分,尤其是用于制备防晒用组合物所用的组分。

在有机溶剂中,可列举低级醇和多元醇,比如乙醇、异丙醇、丙撑二醇、丙三醇和山梨糖醇。

脂肪类化合物可由如下化合物组成:油或蜡或者其混合物、脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪醇、凡士林、石蜡、羊毛脂、氢化羊毛脂、乙酰化羊毛酯。油可选自于:动物油、植物油、矿物油或合成油,尤其是氢化棕榈油、氢化蓖麻油、凡士林油、石蜡油、Purcellin油、挥发性或非挥发性的硅氧烷油,和异链烷烃。

当本发明化妆组合物专门用于保护人体表皮防止UV线照射或用作防晒组合物时,它可呈在溶剂或脂肪类化合物中的悬浮液或分散液,或者呈乳化液状(特别是H/E或E/H类乳化液,优选为H/E),如泡状分散液,软膏、凝胶、固体杆状物或气溶胶泡沫状的膏或乳。乳化液可另外含有阴离子的、非离子的、阳离子的或两性表面活性剂。

当本发明化妆组合物用于保护头发时,它可呈香波、洗液、凝胶状或在洗发前、后,染色或脱色前、后,烫发或弄直卷发之前、当

中或之后清洗或涂敷组合物,呈理发或加工的洗液或凝胶,用于染成棕色或将头发作成波浪形的洗液或凝胶,呈发浆,烫发或弄直卷发的组合物、头发染色或脱色。

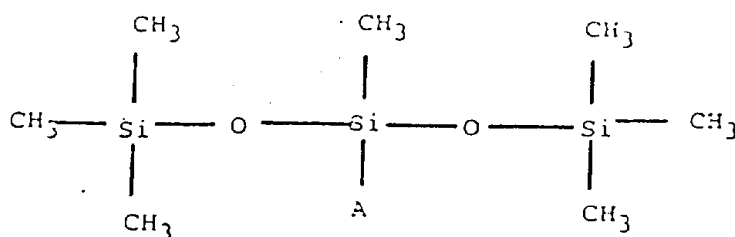
当本发明化妆组合物作为睫毛、眉毛、皮肤或头发的化妆品时,如表皮处理乳油、化妆打底面油、唇红笔、眼睑膏、腮膏、也叫作"描眼圈"的彩色液"的眼线膏、mascara(面化妆)、染色凝胶,该组合物可呈现无水或含水固体或糊状,如油包水或水包油乳状液、悬浮液或凝胶。

本发明还有一个目的就是关于保护皮肤和头发防止紫外线,具体是太阳光照射的方法,该方法在于在皮肤或头发上涂敷有效量的上述化妆组合物,或者涂敷有效量的化学式(1)、(2)或(3)的化合物,或者涂敷化学式(4a)的苯并三唑衍生物,诸如前面所定义的那些衍生物。

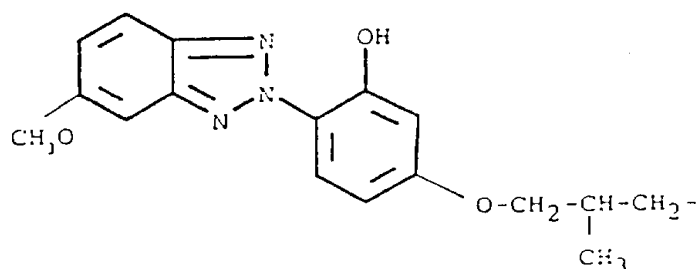
下面的几个实施例说明本发明,而不是对其范围加以限定。

实施例1

此实例说明制备具有下述化学式的本化合物:



式中A代表:



(该产品对应化学式(1)化合物,其中 $R=B=CH_3$; $r=0$; $S=1$; 在4'位 $Y=OCH_3$; $n=1$; $m=1$ 和 $X=0$; $p=1$; $Z=CH_3$)。

a) 第一步: 制备4-(4-甲氧基-2-硝基-苯基偶氮)-苯-1,3-二醇

在装有溶于400ml乙醇和400ml水混合物中的44克(即0.4摩尔)间苯二酚的反应器中,在5-10°C温度下并于1小时内添加重氮盐溶液,该溶液是预先通过用在100ml水中的28克(即0.4摩尔)亚硝酸钠液于0-5°C将在150毫升浓盐酸中的67.2克(即0.4摩尔)4-甲氧基-2-硝基苯胺重氮化而得到的。继续搅拌2小时。过滤红色沉淀,然后用大量水清洗。于是得到86克(产率:74%)所要的产物。

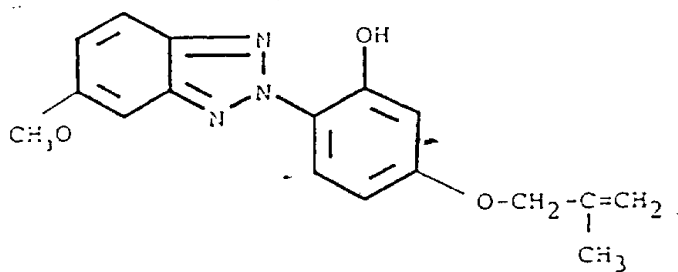
b) 第二步: 制备2-(4-甲氧基-2-硝基-苯基偶氮)-5-(2-甲基-烯丙氧基)-苯酚

在完全配置的圆底烧瓶中,加入81克(即0.28摩尔)先前制得的产物,220ml DMF和42.6克(即0.308摩尔)的碳酸钾。使混合物达到80-90°C,然后在30分钟内滴加28克(即0.308摩尔)甲代烯丙基氯。接着让其全部混合物在搅拌下于4小时30分钟内达90°C。最后把反

应混合物倒入200克冰冷水中,再过滤所得到的沉淀。之后,该沉淀物在二氯甲烷中再提取,在硫酸钠干燥、浓缩并通过Silice 60床上。蒸发溶剂及干燥之后得到47克由所要产物组成的红色粉末(产率:49%)。

C) 第三步: 制备2-(5-甲氧基-苯并三唑-2-基)-5-(2-甲基-烯丙氧基)-苯酚

在圆底烧瓶中,放入32.54克(即0.134摩尔) 先前制得的产物和400ml乙醇。在半小时内往其烧瓶中分多份加入在400ml 2N氢氧化钠溶液中的48.4克(即0.269摩尔)葡萄糖溶液,并让其混合搅拌过夜。然后滴加44.4克锌粉, 并且使其搅拌3小时。随后,过滤混合物,用二氯甲烷洗涤剩余物。用二氯甲烷提取其滤液。将有机提取液合并、水洗和干燥。经浓缩、干燥后得到36.6克棕灰色粉。使其在乙醇中重结晶以便得到41.8克具有下述化学式的所要产物(产率:65%):



d) 第四步: 制备所要求的最终产品

在完全配置的反应器中,填入21.8克先前制得的产物和35ml 甲苯。在氮气下使混合物达到80°C。添加催化剂(在Huls Petrarch

PC085的环乙基甲基硅氧烷中3-3.5%(重量)Pt复合物:100 μ l), 然后在约5分钟内滴加16.5克七甲基三硅氧烷。非均匀的混合物在氮气下进行回流8小时。浓缩反应介质, 然后再在压力下于二氧化硅柱上色谱分离(洗提液: 具有CH₂Cl₂梯度的庚烷)。那时回收25克固体, 在甲醇中重结晶, 以便最后得到23.5克所希望的最终产品(产率: 63%)。

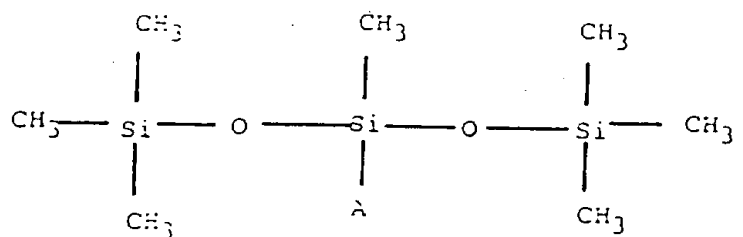
该产品的UV吸收特性(在乙醇中测量的)如下:

$$\lambda_{\max}: 349\text{nm} \quad \epsilon_{\max}: 27200$$

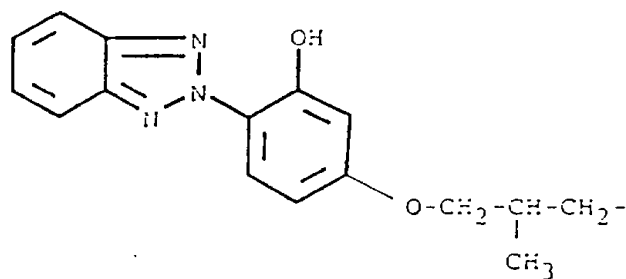
因而该产品可非常有效地作为在UV-A范围活性防晒剂。

实施例2

按照与实施例1所给出的相同操作方式(仅仅不同之处是在第一步, 这里是用2-硝基苯胺代替4-甲氧基-2-硝基苯胺), 制备出8.5克(产率67%)本发明的另一种化合物, 并且符合下述化合式:



此处式 A 代表:



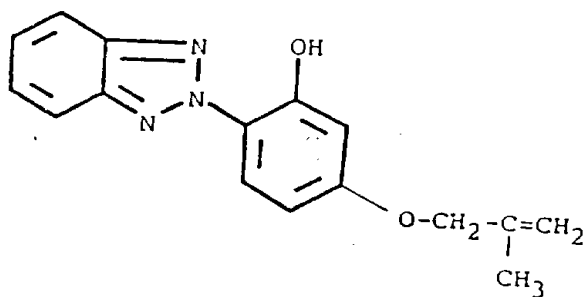
因此该产品与前面实施例1产品不同之处只是：在苯并三唑结构单元上没有取代基OCH₃。

此产品的UV吸收特性(在乙醇中测量的)如下：

$$\lambda_{\max}: 342\text{nm} \quad \epsilon_{\max}: 24500$$

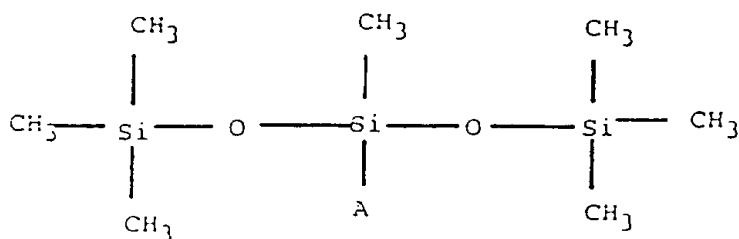
因而此产品可非常有效地用作在UV-A范围内活性防晒剂。

要指出的是：在该方法各步骤中由第3步所得到的中间产物与下式有关：

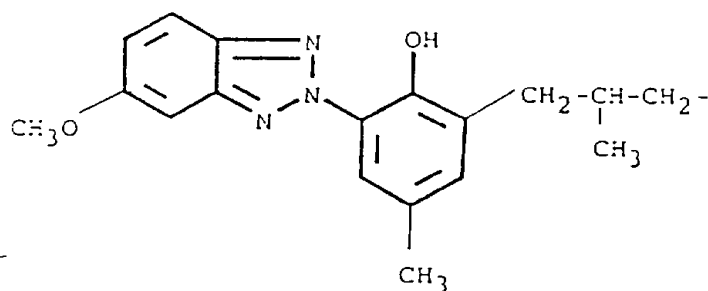


实施例3

按照与实施例1所给出的相同操作方式(这里仅仅稍有不同之处是在步骤1,此处用4-甲基-2-(2-甲基-烯丙氧基)-苯酚代替了间苯二酚),(产率: 54%)本发明另一种化合物, 它符合下述化学式:



此处式 A 代表:



此产品的UV吸收特性(在乙醇中测得的)如下:

$\lambda_{\max}$: 303nm

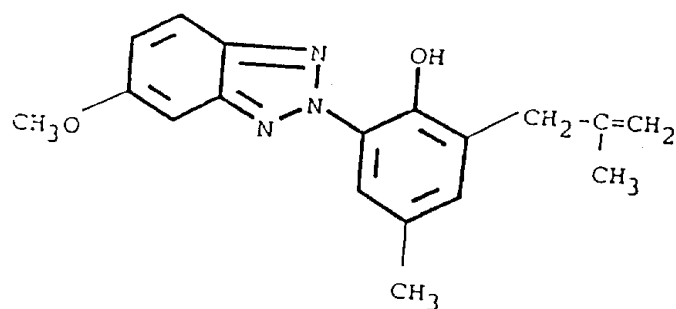
$\epsilon_{\max}$: 10900

$\lambda_{\max}$: 348nm

$\epsilon_{\max}$: 22200

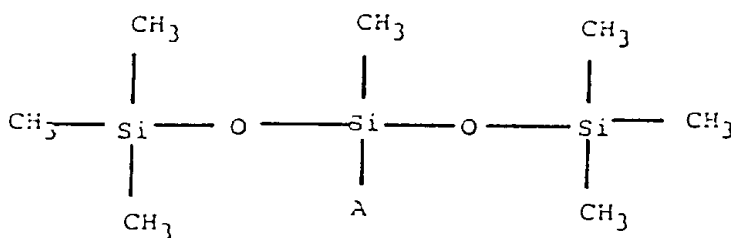
因此此产品可非常有效地作为在UV-B范围中中等活性防晒剂而在UV-A范围内很强的活性防晒剂。

要指出的是：由该方法各个步骤中第3步所得到的中间产物适合下式：

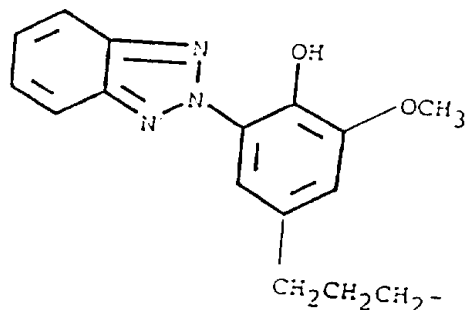


实施例4

按照与实施例1给出的相同操作方式(稍有一些不同之处是：一方面是在第一步,这里分别用2-硝基苯胺和丁子香酚代替4-甲氧基-2-硝基苯胺和间苯二酚,另一方面是取消了第二步),制备出13克(产率: 67%)另一种本发明化合物, 它符合下述化学式:



此处式中 A 代表:



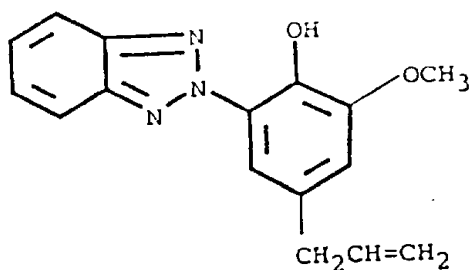
此产品的UV吸收特性(在乙醇中测量的)如下:

$$\lambda_{\max}: 310\text{nm}$$

$$\epsilon_{\max}: 17800$$

因此本产品可非常有效地用作在UV-B范围内活性防晒剂。

要指出的是: 采用在该方法各个步骤中进行最后一步之前所得到的中间产物具有下式:



实施例5

这里说明的是一种本发明防晒化妆组合物的具体配方，即一种防晒香脂。

— 实施例1的化合物	5克
— 十六烷基/硬脂基醇和具有 33 摩尔 OE 氧化 乙烯化十六烷基/硬脂基醇混合物(HENKEL 产品中的SINNOVAX AO")	7克
— 非自乳化的单和双硬脂酸甘油酯混合物	2克
— 十六烷醇	1.5克
— 苯甲酸C ₁₂ -C ₁₅ 酯 (WITCO生产的“FINSOLV TN”)	20克
— 聚二甲基硅氧烷	1.5克
— 丙三醇	17.5克
— 香料、防腐剂	适量
— 水	适量至 100克

这种香脂是根据通常的乳化液制备技术制备的，方法是把防晒剂溶于含有乳化剂的脂肪相中，同时把这种脂肪相加热到70-80℃并在剧烈搅拌下同时添加加热到同一温度的水。保持搅拌10-15分钟，然后让其在适度的搅拌下冷却到40℃最后添加香料和防腐剂。