

公告本

A4
C4

申請日期	88.1.19
案 號	88100767
類 別	C07D 251/54, A61K 7/42

(以上各欄由本局填註)

434231

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	作為遮光組合物之矽烷基-三吡
	英 文	"SILANYL-TRIAZINES AS LIGHT SCREENING COMPOSITIONS"
二、發明 人	姓 名	奧瑞契 修柏
	國 籍	瑞士
	住、居所	瑞士厄林貝契市佛倫街12號
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商赫孚孟拉羅股份公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士貝士勞市格蘭山查街124號
	代 表 人 姓 名	1. 菲杜林·克勞士納 2. 羅蘭·包爾

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
歐盟	1998年01月02日	98100008.6	☐ 有 ☒ 無主張優先權
歐盟	1998年11月24日	98122321.7	☐ 有 ☒ 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

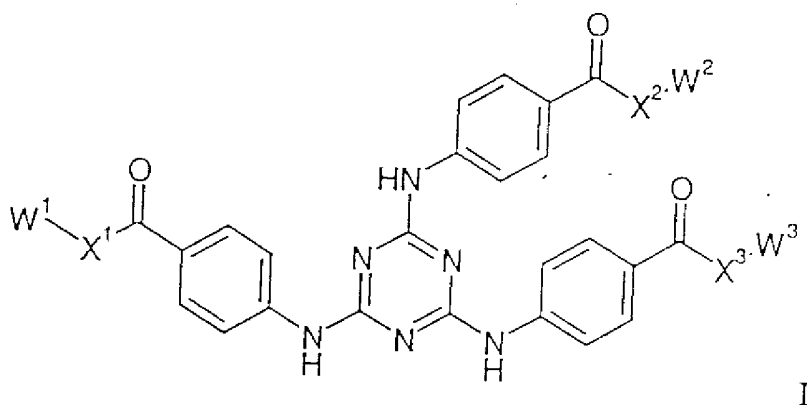
本發明係關於新穎矽烷基-三吡，其製造方法及其用於遮光組合物中作為UV-B過濾劑，尤其是用於製備一種化粧組合物可用於保護人類皮膚免於受陽光照射傷害。

以往已描述及開發很多遮光劑推荐1,3,5-三吡作為UV-B穩定劑。如此的三吡化合物之例是4,4',4''-(1,3,5-三吡-2,4,6-三基亞胺基)-三-苯甲酸-三(2-乙己酯)以商品UVINUL T-150銷售。

在德國專利公告DE-OS 3 206 3987中其是相當於美國專利4 617 390，揭示s-三吡衍生物其在UV-B區域是高度吸收及是藉三氯三吡與對-胺基苯甲酸反應獲得。然而，這些化合物在常用於配裝防曬劑之溶劑中溶解性極差，因此限制其用作乳液及化粧品配方之成分，特別是當需要增加該防曬劑之劑量時。此外，此類過濾劑趨向於在皮膚上結晶餘留一種砂性皮膚感覺及本質上降低防曬因數(sun protection factor, 簡稱SPF)。

茲已發現具以下通式I之化合物除在UV-B區域吸收外在常用於防曬劑中之溶劑中示良好的溶解度。

因此，本發明之一個目的是此通式I



五、發明說明 (2)

之化合物，

其中

W^1 ， W^2 及 W^3 各獨立代表 C_1 - C_{20} 烷基或一個基團 $Sp-Sil$ ；

X^1 ， X^2 及 X^3 各獨立代表O或NH；

Sp 代表一個間隔基團；

Sil 代表一種矽烷，一種寡矽氧烷或一種聚矽氧烷分；

附帶條件是 W^1 ， W^2 及 W^3 之至少一個代表 $SpSil$ 。

合宜是 W^1 ， W^2 及 W^3 代表 $SpSil$ ；或 W^1 及 W^2 代表 C_1 - C_{20} 烷基，宜是2-乙己基，及 W^3 代表 $SpSil$ 。

合宜是 X^1 ， X^2 及 X^3 代表氧，或 X^1 及 X^2 代表氧及 X^3 代表NH。

"間隔基團"此詞在此說明書中是指一個 C_3 - C_{12} 烷基或烯基鏈其連結該矽烷，寡矽氧烷或聚矽氧烷部分至該三吡矽基。在這些鏈中一或數個碳原子可以被氧原子置換造成基團諸如 $-C_1-C_6$ -烷基-O- C_1-C_5 -烷基-例如 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 或 $-(CH_2)_4-O-(CH_2)_2-$ ； $-C_1-C_6$ -烯基-O- C_1-C_5 -烷基-例如 $-C(=CH_2)_2-(CH_2)_2-O-(CH_2)_4-$ ； $-C_1-C_4$ -烷基-O- C_1-C_4 -烷基-O- C_1-C_2 -烷基例如 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 等。

" C_3 - C_{12} 二價烷基鏈"此詞包括直鏈或支鏈飽和烴殘基諸如3-丙烯，2-丙烯，2-甲基-3-丙烯，3-丁烯，4-丁烯，4-戊烯，5-戊烯，6-己烯，12-十二烯等。

" C_3 - C_{12} 二價烷基鏈"此詞包括直鏈或支鏈不飽和烴殘基含一或多個雙鍵諸如2-伸丙-2-烯，2-伸丙-3-烯，2-甲基-3-伸丙烯，3-伸丁-3-烯，3-伸丁-4-烯，4-伸戊-4-烯，4-伸戊-5-烯，(3-甲基)-戊-2,4-二-4或5烯，11-伸十二-11-烯等。

較可取的間隔基團是 $-(CH_2)_3-$ ， $-(CH_2)_4-$ ， $-(CH_2)_5-$ ， $-(CH)(CH_3)-$

五、發明說明 (3)

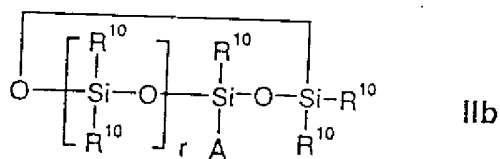
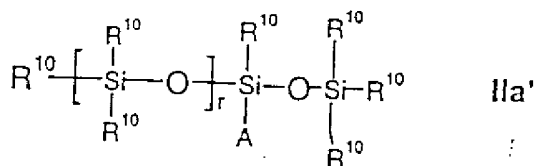
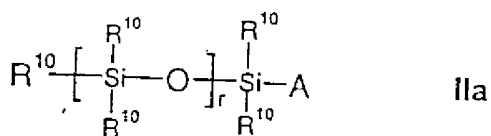
$(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-CH=CH-$, $-C(=CH_2)-CH_2-$, $-C(=CH_2)-(CH_2)_2-$, $O-(CH_2)_4-$, $(CH_2)_4-O-(CH_2)_2-$ 。

"矽烷"此詞在此明書中是指一個基團 $SiR^1R^2R^3$ 其中 R^1 , R^2 及 R^3 各獨立代表 C_1-C_6 烷基, C_1-C_6 烷氧基或苯基。

"烷基"及"烷氧基"此詞可以是直鏈或支鏈基以碳原子數指示諸如例如甲基, 乙基, 丙基, 異丙基, 正-丁基, 第三-丁基, 2-乙己基, thexyl, (1,1,2-三甲丙基)及, 各自是甲氧基, 乙氧基, 丙氧基, 異丙氧基, 正-丁氧基, 第三-丁氧基, 2-乙-己氧基, thexoxy。

$SiR^1R^2R^3$ 基團之例是: $Si(CH_2-CH_3)_3$, $Si(CH_2-CH_2-CH_3)_3$, Si (第三-丁基) $_3$, $SiMe_2$ 第三-丁基, $SiMe_2$ thexyl, $Si(OMe)_3$, $-Si(OEt)_3$, $SiPh_3$ 等, 合宜者是 $Si(CH_2-CH_2-)_3$ -及 $Si(CH_2-CH_2-CH_2)_3$ 。

"寡矽氧烷"此詞在此說明書中是指具此通式 $SiR^{10}_m(OSiR^{10}_3)_n$ 之基團, 其中 $m=0, 1$ 或 2 ; $n=3, 2$ 或 1 及 $m+n=3$; 或具通式 IIa, IIa' 或 IIb 之一個基團



五、發明說明(4)

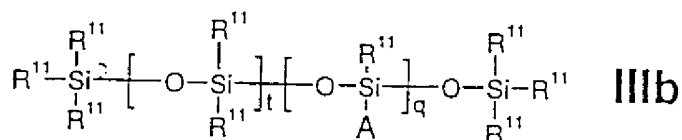
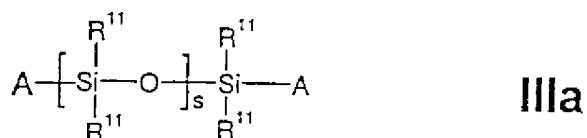
其中

A 代表一個鍵至該間隔；

R¹⁰ 代表 C₁-C₆烷基或苯基；

r 代表 1 至 9，宜是 1 至 3。

"聚矽氧烷"此詞在此說明書中是指具通式 IIIa 或 IIIb 之基團，



其中

A 代表一個鍵至該間隔；

R¹¹ 代表 C₁-C₆烷基或苯基；

s 有自 4 至 250 之值，宜是 5 至 150；

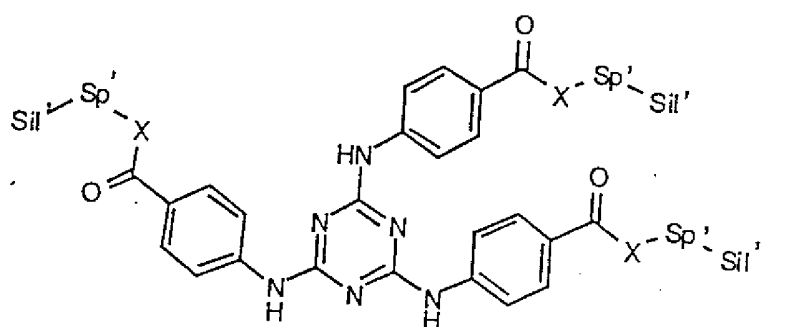
t 有自 5 至 250 之值，宜是 5 至 150，更宜是約 60 之統計平均值；

q 有自 1 至 30 之值，宜是 2 至 10，更宜是約 4 之統計平均值。

該殘基 R¹⁰ 及 R¹¹ 宜是 C₁-C₆烷基，更宜是 C₁-C₄烷基，最宜是甲基。

在本發明之一個特殊具體體系中 W¹，W² 及 W³ 代表 Sp'-SiI'。該具體體系指具此式 Ia：

五、發明說明(5)



Ia

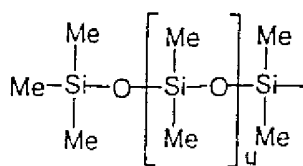
之化合物，

其中

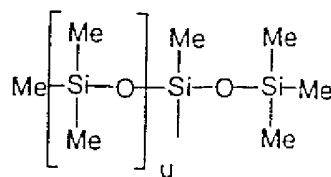
X 代表O或NH；

Sp' 代表一個3至12個碳原子之直或支鏈飽和或單或多不飽和烴基團；

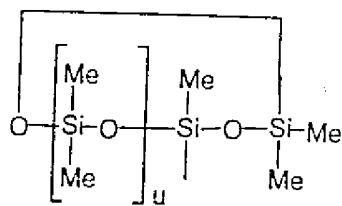
Si1' 代表該基團 $\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ ，其中 R^1 ， R^2 及 R^3 各獨立代表 C_1 - C_6 -烷基， C_1 - C_6 -烷氧基或苯基；或一種具此式 $-\text{SiMe}_m(\text{OSiMe}_3)_n$ 之寡矽氧烷，其中Me是甲基及m是零，1或2，n是1，2或3及m+n是3或一種具式A，A'及B之聚矽氧烷



A



A'



B

五、發明說明 (6)

其中 Me 是甲基及 u 是 0 或 6。

式 I 之尤其可取之化合物是：

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-2'-甲基-3'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-1'-丙氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-5'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-1'-戊氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-3'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-1'-丙氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(三乙基矽烷基)-1'-丁-3-烯氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(三乙基矽烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡，及

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(三乙基矽烷基)-4'-氧雜-庚氧基}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧基}-1,3,5-三吡，

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙己氧基)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧基}-1,3,5-三吡，

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙己氧基)-6-苯胺基-對-{羰-7'-

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

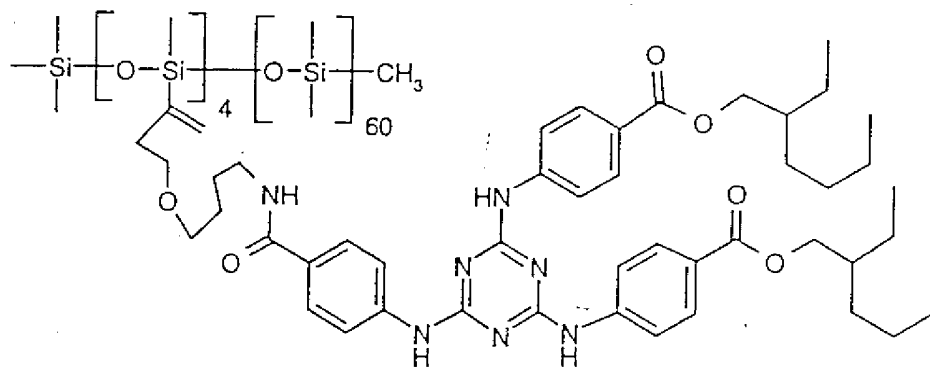
線

五、發明說明(7)

(1,1,1,3,5,5,5-七甲基二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧基}-1,3,5-三
 嘍，

2,4-二-苯胺基-對-羧-(2'-乙己氧基)-6-胺基 {N-(2'-
 (1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷基)-烯丙基)-對-苯甲醯胺基}-
 1,3,5-三嘍，或

一種聚矽氧其對應其統計平均至次式：



根據本發明之化合物吸收UV輻射在自290至320毫微米之
 範圍及在親油性溶劑中示改進的溶解性。此外，它們能易
 於分散在乳液中及有較低趨勢在乳液中或在皮膚上結晶。
 因此，本發明之化合物可以用於製備遮光組合物，特別是
 用於製備一種化粧品組合物可用於保護人類皮膚免受陽光
 照射傷害。這些產物可以以高濃度施用其實現改進的防
 曬。降低在乳液中及在皮膚上聚集作用及結晶作用之效應
 造成之效益損失。

本發明之另一個目的是一種用於製備式I之化合物之方
 法。

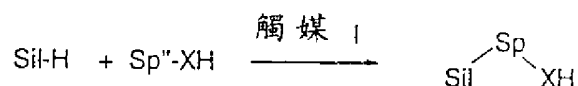
本發明之另一個目的是一種含一或多種式I之化合物作為

五、發明說明 (8)

防曬劑之遮光組合物。

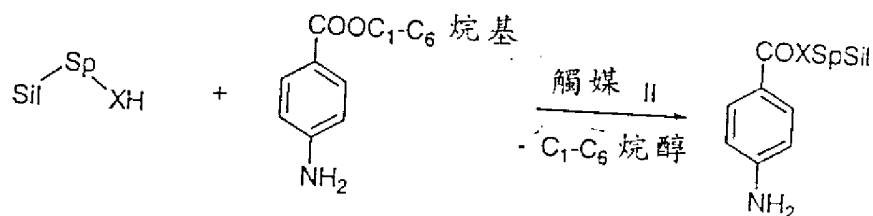
式I之化合物，其中 W^1 ， W^2 及 W^3 代表SpSil，之合成方法可以依照以次步驟I至III進行：

步驟I



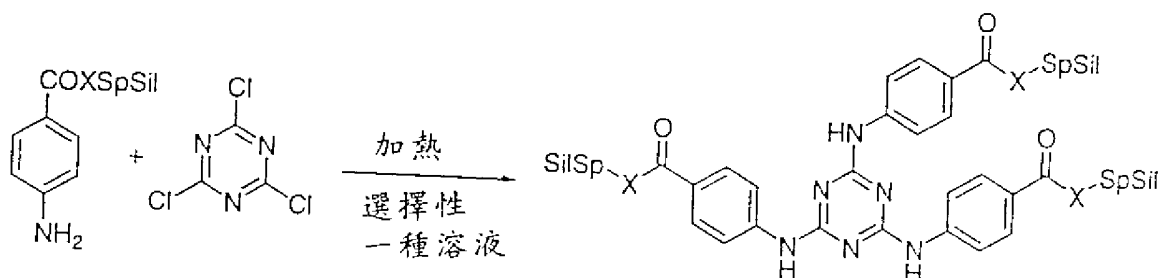
其中SiH及X是如以上所界； Sp'' 有以上界定Sp相同的意義，所不同者是其比Sp有更高一度之不飽和。換言之，倘若 Sp'' 有一雙鍵Sp是飽和及倘若 Sp'' 有一三鍵或兩雙鍵Sp有一雙鍵。

步驟II



其中SiH，Sp及X是如以上所界定。

步驟III



其中SiH，Sp及X是如以上所界定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

該第一步驟是一種氫矽烷化反應及可以依照其本身所知之方法進行，諸如於溫度在0至200°C之範圍，宜是40至110°C在一種金屬觸媒之存在下。該反應宜是在一種鈍性氣大氣中進行，選擇性在一種溶劑中。適宜的觸媒是鉑觸媒如金屬鉑在碳上，氯鉑酸，二乙烯基-四甲基-二矽氧烷鉑錯合物，或任何其他鉑錯合物；銨觸媒如金屬Rh 5%在碳上，二氯化雙(1,5-環辛二烯)-二-Rh(I)及類似物；Mo，Ru，Pd，Cr，Fe，Co，Ni或Cu以其金屬形態或作為一種錯合物。這些觸媒可以是均相或多相。可以使用大多數之溶劑諸如芳族溶劑，宜是甲苯，二甲苯，吡啶；醚諸如THF(四氫呋喃)，二噁烷及類似物，脂肪溶劑諸如二氯乙烷，二氯甲烷，三氯甲烷，CCl₄，乙腈，DMF，DMSO，乙醇及類似物。

該第二步驟是一種酯基轉移反應或一種鹽胺生成反應及可以依照其本身所知之方法使用一種觸媒II進行。因此，該反應可以在溫度在50至250°C之範圍進行，選擇性在一種溶劑中。可以使用在步驟I列舉之有機溶劑。適當的觸媒是鹼性觸媒諸如KOH，Na₂CO₃及類似物，酸性觸媒諸如H₂SO₄，HCl及類似物或一種路易斯酸觸媒如例如正鈦酸四異丙酯。

達成該第三步驟，可以只藉於溫度在20至280°C之範圍，宜是50至150°C之範圍在沒有或有一種適當的溶劑(例如甲苯，二甲苯)之情況下慢慢處理該第二步驟之產物與氰尿酸。選擇性一種鹼諸如K₂CO₃，NaH及類似物可以存在。

這些步驟之順序可自由更改，例如，可能以第三步驟開始，藉以4-胺基苯甲酸C₁₋₆-烷基酯處理氰尿酸氯，繼以一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

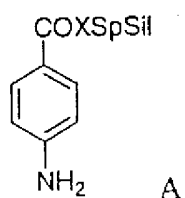
訂

線

五、發明說明 (10)

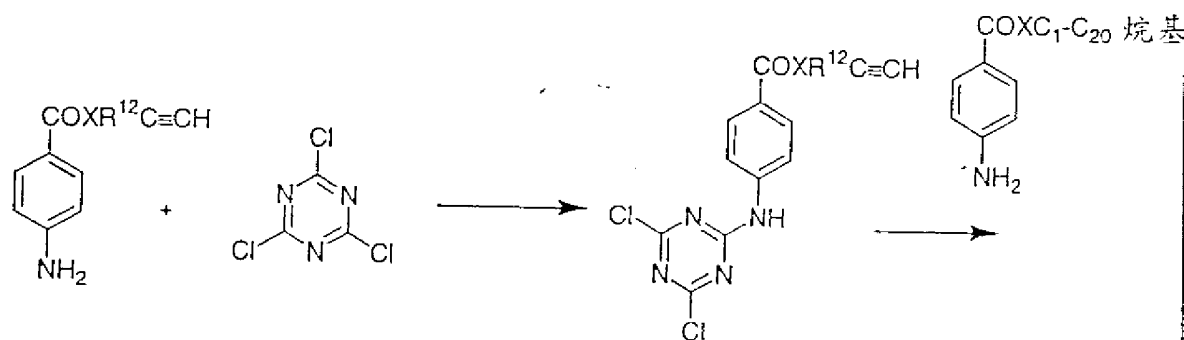
種酯基轉移反應或一種醯胺生成反應(步驟II)及以該氫矽烷化步驟I結束。

式I之化合物，其中基團 W^1 ， W^2 及 W^3 之一或兩個代表 C_1 - C_{20} 烷基及其餘之 W^1 ， W^2 及 W^3 基團代表 $SpSil$ ，之合成方法，也可以比照以上之反應方案進行。氰尿酸氯是首先以4-胺基苯甲酸 C_1 - C_{20} 烷基酯於溫度在0至40°C之範圍處理，及灰後以式A之一種化合物

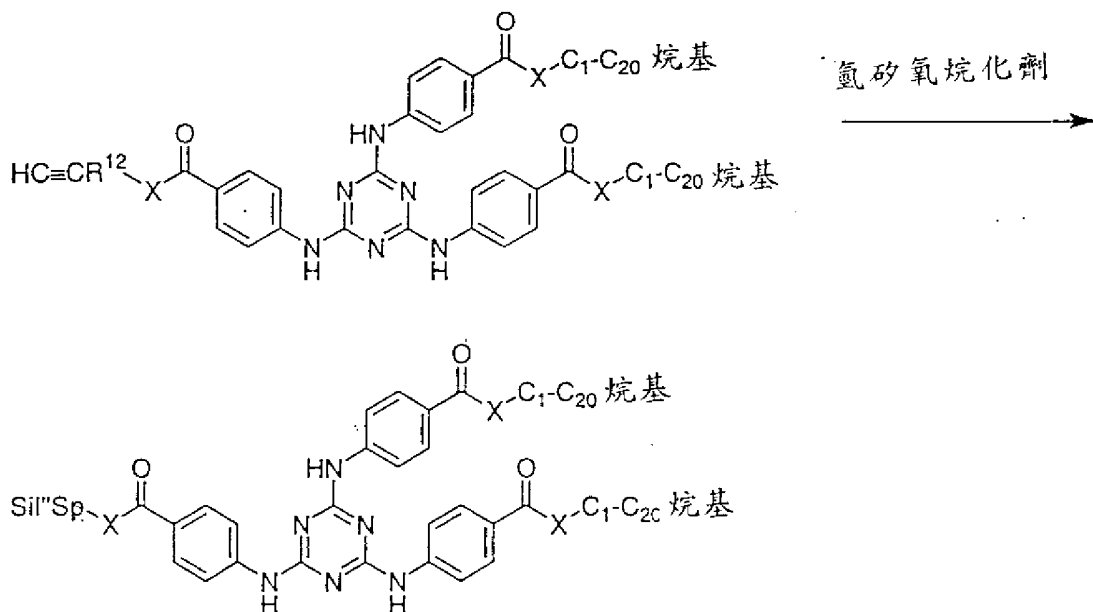


其中X，Sp及Sil是如以上所界定於溫度在20至280°C之範圍處理，或氰尿酸氯首先以該式A之一種化合物於溫度在0至40°C之範圍處理，及然後以4-胺基苯甲酸 C_1 - C_{20} 烷基酯於溫度在20至280°C之範圍處理。

式I之化合物，其中Sil是一種聚矽氧烷，合宜是依照以次方案製備：



五、發明說明 (11)



其中X及Sp是如以上所界定，Si1''是一種聚矽氧烷如以上所界定及R¹²是C₁-C₁₀二價烷基鏈或C₃-C₁₀二價烷基鏈選擇性被至少一個氧原子中斷。

根據本發明之化合物是無色或微黃色液體，半液體或結晶性化合物。它們是特別適於作為遮光劑由於其對UV-B光線高吸收，其在有機溶劑中之良好溶解性，尤其是在常用化粧品工業之溶劑中及由於其價格低廉及易於取得。它們可以與一或多種已知之UV-B及/或UV-A過濾劑併合。

新穎的遮光劑之製備方法，尤其是製備用於保護皮膚之遮光劑之方法及，個別地，製備防曬劑用於日常化粧品之方法，包含納入式I之一種化合物於一種化粧品基料其是常用於遮光劑者中。在此納入期間，倘若適當，也可以併合其他習用UV-A，及各自地，UV-B過濾劑。該UV過濾劑之組配能示一種協合效應。該遮光劑之製備方法是精於此行業

五、發明說明(12)

之人所熟知者。該通式I之化合物及其他已知之UV-過濾劑之量不是關鍵性。適當量是約0.5至約12%。

適當的UVB過濾劑，是即，物質有最高吸收介於約290與320毫微米者，是例如以次之有機化合物其屬於物質之最寬廣門類：

--對-胺基苯甲酸衍生物諸如對-胺基苯甲酸乙，丙，丁，異丁，辛基二甲，戊基二甲，乙氧基化乙，丙氧基化乙基甘油或乙基糖酯及類似物；

--丙烯酸酯諸如2-氯-3,3-二苯丙烯的(octocrylene)2-乙己酯，2-氯-3,3-二苯丙烯酸乙酯及類似物；

--苯胺衍生物諸如甲基硫酸甲基苯鎗酯及類似物；

--鄰-胺基苯甲酸衍生物諸如鄰-胺基苯甲酸蓋酯及類似物；

--二苯甲酮衍生物諸如二苯甲酮-1至二苯甲酮-12及類似物；

--樟腦衍生物諸如甲基亞苳樟腦，3-亞苳樟腦，甲基硫酸樟腦苳烷鎗酯，聚丙烯醯胺基甲基亞苳樟腦，磺亞苳樟腦，磺甲基亞苳樟腦，對-2-苯并呋喃酮亞基二樟腦磺酸及類似物；

--肉桂酸酯衍生物諸如甲氧肉桂酸辛酯或甲氧肉桂酸乙氧乙酯，甲氧肉桂酸二乙醇胺酯，甲氧肉桂酸異戊酯及類似物以及鍵合至約氧烷之肉桂酸衍生物；

--五倍子酸衍生物諸如三油酸二倍醯酯及類似物；

--咪唑衍生物諸如苯基苯并咪唑磺酸及類似物；

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

--柳酸酯衍生物諸如柳酸異丙苳，苳，丁，辛，異辛或單質蓋酯及類似物；

--三唑衍生物諸如苳并三唑基甲基苳酮，羥二丁基苳基-，羥二戊基苳基-，羥辛基苳基-或羥苳基苳并三唑及類似物；

--三吡酮衍生物諸如辛基三吡酮及類似物；及

--顏料諸如微粒化之 TiO_2 ， ZnO 及類似物。

該配方可以另含UV-A過濾劑諸如

--二苳甲醯基甲烷衍生物諸如4-第三-丁基-4'-甲氧二苳甲醯基甲烷及類似物；

--三吡化合物如描述於歐洲專利公告EP 0693483 A1，EP 0704437 A2，EP 0704444 A1及EP 0780382 A1中者；

--有機矽氧烷化合物如描述於歐洲專利公告EP 0538431 B1，EP 0709080 A1及EP 0358584B1中者；

--丙二酸酯諸如描述於歐洲專利申請98114262.3者。

尤其可用於有效UV吸收是與金屬-氧毫微顏料如例如氧化鈦，氧化鋅，氧化鈣，氧化鋁，氧化鐵及其混合物組配，其直徑<100毫微米。

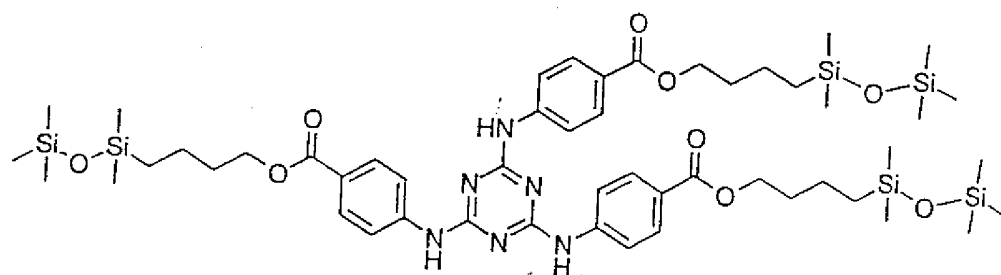
以次例1-15進一步例證本發明但不以任何方式限制本發明之範圍。

例8及9是比較例。例16是關於一種遮光組合物。

例1：

2,4,6-三苳胺基-對-{羰-4'-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡之製備

五、發明說明 (14)



a) 第一步驟：製備4-(1,1,3,3,3-五甲二矽烷氧基)-1-丁醇

在鈍性大氣下加入10.3毫升3-丁烯-1-醇及催化量之二乙烯基-四甲基-二矽氧烷鉑錯合物至一個50毫升反應瓶中及加熱至60°C。經一個滴液漏斗徐徐加入19.5毫升之五甲基二矽氧烷。於75至80°C攪拌該反應混合物3小時，繼以在110至115°C/ 38×10^2 帕蒸餾經一支10公分分餾柱。產生18.9克(理論之86%)之一種清澈液體。

b) 第二步驟：製備4-胺基苯甲酸4-(1,1,3,3,3-五甲二矽烷氧基)丁基酯之製備

置9.9克之4-胺基苯甲酸乙酯，15.3克之4-(1,1,3,3,3-五甲二矽烷氧基)-1-丁醇及0.06毫升之正鈦酸四異丙酯於一個50毫升反應瓶中及加熱至110°C/ 90×10^2 帕7小時。隨後蒸餾除去生成之乙醇。分餾該產物於205°C/ 0.06×10^2 帕蒸以得12.6克(理論之62%)之一種清澈液體。

c) 第三步驟：2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡之製備

在一個400毫升反應瓶中溶解10.2克之4-胺基苯甲酸4-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)丁酯於150毫升之甲苯中及冷卻至0°C。在20分鐘內徐徐加入1.83克之氰尿酸氯在60毫升之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

甲苯中之溶液。然後溫和加熱該反應混合物至迴流溫度及於此溫度攪拌48小時。然後使用一個迴轉蒸發器移除該溶劑及該殘留物在己烷/乙酸乙酯(9:1)中在SiO₂上層析。

分離出3.5克之半結晶性產物。UV 308毫微米(133230)，熔點86-87°C。

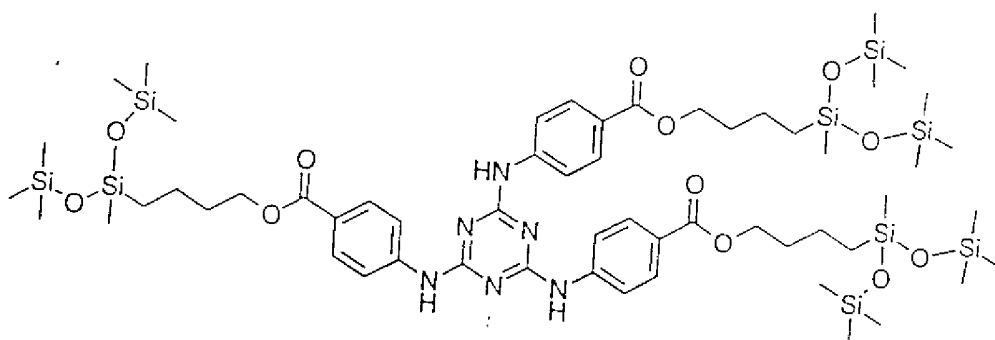
d)測定在Cétiol LC(辛酸癸酸椰子酯)及Crodamol DA(己二酸二異丙酯)中之溶解度

製備2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡在上述溶劑中之過飽和溶液及在一個超意浴中處理5分鐘。於25°C放置過夜後，過濾該溶液經一個微濾機(Millipore，孔隙尺寸0.5微米)，繼以UV測定(在CH₂Cl₂中)。該消失是與純化合物作比較。發現溶解度在Cétiol LC中是11.2%及在Crodamol DA中是>26%。

例2至5是遵循例1中所述之程序製備。

例2：

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡之製備



a) 第一步驟：4-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-1-丁醇之

五、發明說明 (16)

製備，使用1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷。於74-78°C/0.1 × 10² Pa蒸餾後得83%之一種液體產物。

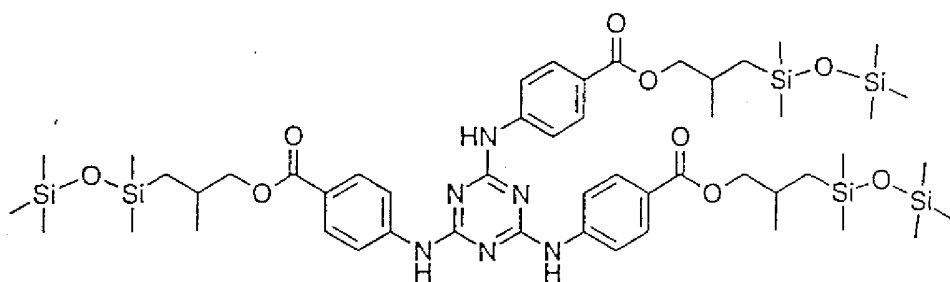
b) 第二步驟：4-胺基苯甲酸4-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)丁酯之製備，藉4-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷基)-1-丁醇4-胺基苯甲酸乙酯反應。在己烷/乙酸乙酯=1.1中在SiO₂上層析以43%產率獲得一種清澈黃色油。

c) 第三步驟：2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-1'-丁氧基}-1,3,5-三吡，藉加熱4-胺基苯甲酸4-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)丁酯及氰尿酸氯至迴流。於層析後得37%該產物。UV 308毫微米(120459)，熔點115-118°C。

d) 測定在Cétol LC中及Crodamol DA中之溶解度：
在Cétol LC中是19.1%及在Crodamol DA中35.5%。

例 3：

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-2'-甲-3'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-丙氧}-1,3,5-三吡之製備



a) 第一步驟：3-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-2-甲-1-丙醇之製備，使用2-甲烯丙醇替代3-丁烯-1-醇。於105°C/40 × 10²帕蒸餾後獲得81%之一種液體產物。

五、發明說明 (17)

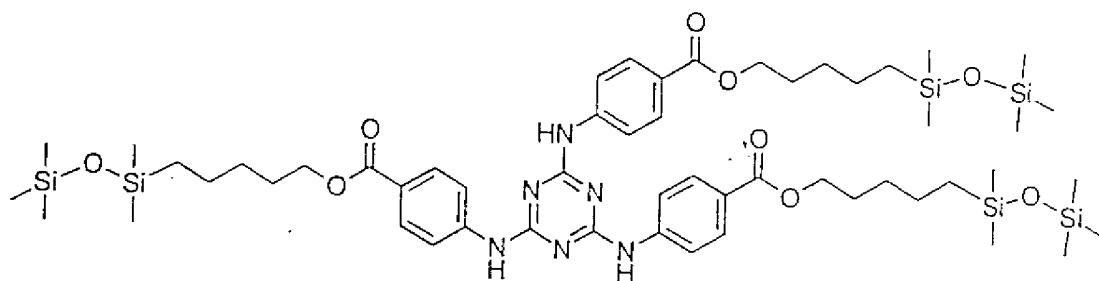
b) 第二步驟：4-胺基苯甲酸2-甲-3-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)丙酯之製備，藉反應3-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)-2-甲-1-丙醇。以27%產率獲得一種清澈黃色油。

c) 第三步驟：2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-2'-甲-3'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-丙氧}-1,3,5-三吡之製備，藉加熱4-胺基苯甲酸2-甲-3-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)丙酯及氰尿酸氣至迴流。於層析後獲得33%之產物。UV 308毫微米(109184)，熔點118-120°C。

d) 測定在Cétiol LC中及Crodamol DA中之溶解度：
在Cétiol LC中是16.8%及在Crodamol DA中>34%。

例4：

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-5'-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)-1'-戊氧}-1,3,5-三吡之製備



a) 第一步驟：5-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1-戊醇之製備，藉使用4-戊烯-1-醇替代3-丁烯-1-醇。於124-125°C/39×10²帕蒸餾後獲得88%之一種液體產物。

b) 第二步驟：4-胺基苯甲酸5-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)戊酯之製備，藉5-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1-戊醇替代4-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)-1-丁醇反應。以63%產率獲得

五、發明說明 (18)

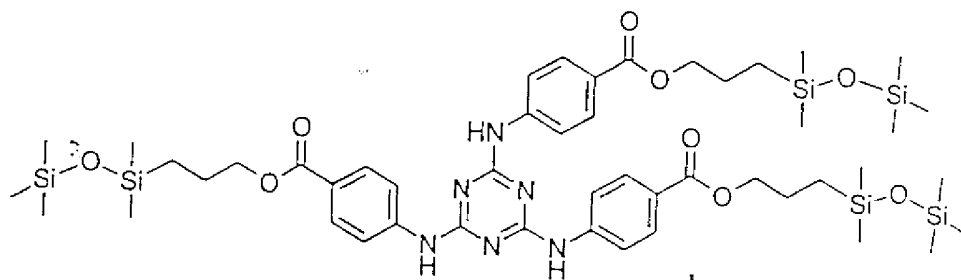
一種清澈黃色油。

c) 第三步驟：2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-5'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-戊氧}-1,3,5-三吡之製備，藉加熱4-胺基苯甲酸5-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)戊酯及氰尿酸氣至迴流。於層析後獲得20%之產物。UV 308毫微米(137085)，熔點119.5-121.5°C。

d) 測定在Cétol LC中及Crodamol DA中之溶解度：
在Cétol LC中是6.2%及在Crodamol DA中13%。

例 5：

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-3'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-丙氧}-1,3,5-三吡之製備



a) 第一步驟：3-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1-丙醇之製備，使用丙醇替代3-丁烯-1-醇。於99-101°C/41×10²帕蒸餾後獲得85%之一種液體產物。

b) 第二步驟：3-胺基苯甲酸3-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)丙酯之製備，藉反應3-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)-1-丙醇。以14%產率獲得一種清澈黃色油。

c) 第三步驟：2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-3'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1'-丙氧}-1,3,5-三吡之製備，藉加熱3-胺基苯

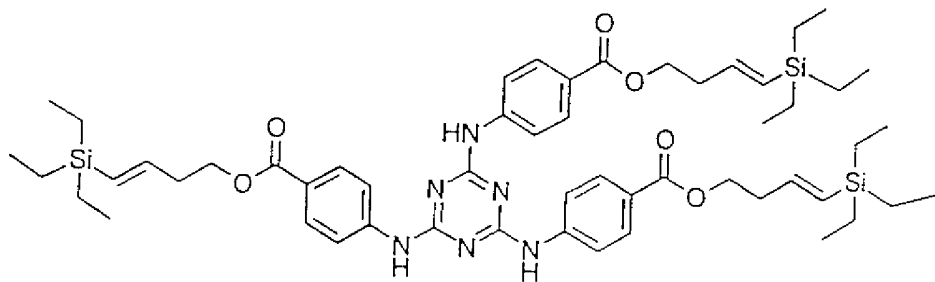
五、發明說明 (19)

甲酸 3-(1,1,3,3,3-五甲-二矽氧烷基)丙酯及氰尿酸氯至迴流。於層析後獲得 32% 之產物。UV 308 毫微米(111664)，熔點 125-127°C。

d) 測定在 Cétiol LC 及在 Crodamol DA 中之溶解度：
在 Cétiol LC 中 4.3% 及在 Crodamol DA 中 > 16%。

例 6：

2,4,6-三苯胺基-對-{羰-4'-(三乙矽烷基)-1'-丁-3-烯氧}-1,3,5-三吡之製備



a) 第一步驟：4-(三乙矽烷基)-1-丁-3-烯醇之製備

於鈍性大氣下置 1-丁烯-3-醇及催化量之雙(1,5-環辛二烯)-二-Rh(I)-二氯化物及三苯基膦於一個 50 毫升反應瓶中。經一個滴液漏斗徐徐加入三乙矽烷。於室溫攪拌該反應混合物 72 小時。獲得 88% 之一種黃色液體。

b) 第二步驟：4-胺基苯甲酸(三乙矽烷基)-1-丁-3-烯酯之製備，藉 4-胺基苯甲酸與 4-(三乙矽烷基)-1-丁-3-烯醇反應。產率：69% 之一種清液液體。

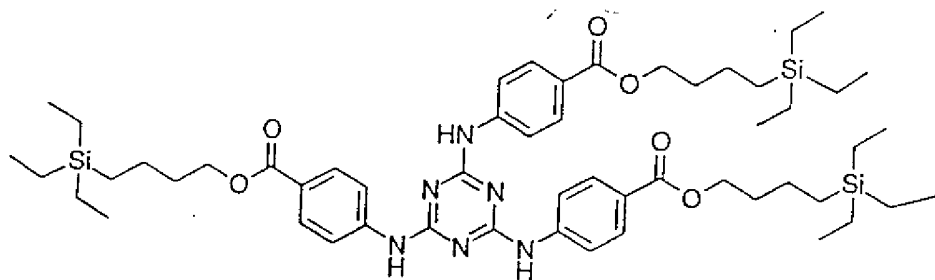
c) 第三步驟：2,4,6-三苯胺基-對-{羰-4'-(三乙矽烷基)-1'-丁-3-烯氧}-1,3,5-三吡之製備。

五、發明說明 (20)

例 7

比照例 6 製備例 7

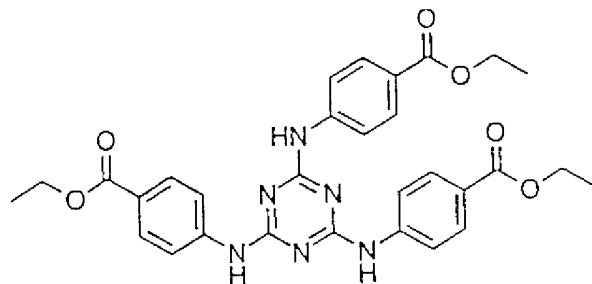
2,4,6-三苯胺基-對-{羰-4'-(三乙矽烷基)-1'-丁氧}-1,3,5-三
吡之製備



- a) 第一步驟：4-(三乙矽烷基)-1-丁醇之製備。
 b) 第二步驟：4-胺基苯甲酸(三乙酸烷基)-丁酯之製備。
 c) 第三步驟：2,4,6-三苯胺基-對-{羰-4'-(三乙矽烷基)-1'-
 丁氧}-1,3,5-三吡之製備。

例 8

2,4,6-三-苯胺基-(對-羰乙基)-1,3,5-三吡作為一種沒有任
何矽烷基團之參照化合之製備



置 13.9 克之對-胺基苯甲酸乙酯溶解於 300 毫升之對-異丙
基甲苯中於一個 750 毫升之反應瓶中。在 20 分鐘內徐徐加入

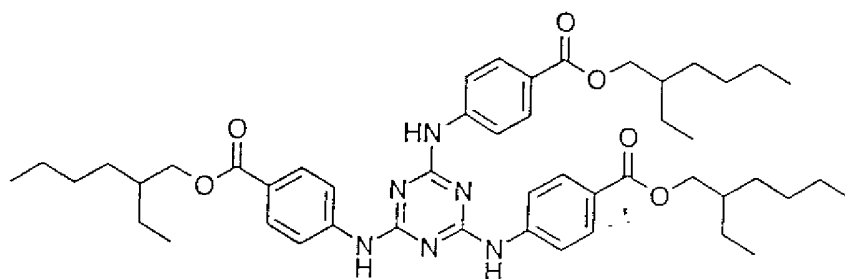
五、發明說明 (21)

4.85克之氰尿酸氯在150毫升之-異丙基甲苯中之溶液。生成一種白色懸浮液。然後溫和加熱該反應混合物至迴流溫度(170°C)及在此溫度攪拌20小時。冷卻該反應混合物至0°C,過濾及以MTBE洗滌該殘留物,及在甲苯中再結晶以得12.3克(82%)之白色結晶。UV 308毫微米(133'374),熔點218-220°C其預知低溶解度。

測定在Cétiol LC及在Crodamol DA中之溶解度:
如例1中所述測定溶解度及發現在Cétiol LC中是0.02%及在Crodamol DA中是0.2%。

例9

測定UVINUL T-150在Cétiol LC及在Crodamol中之溶解度供比較

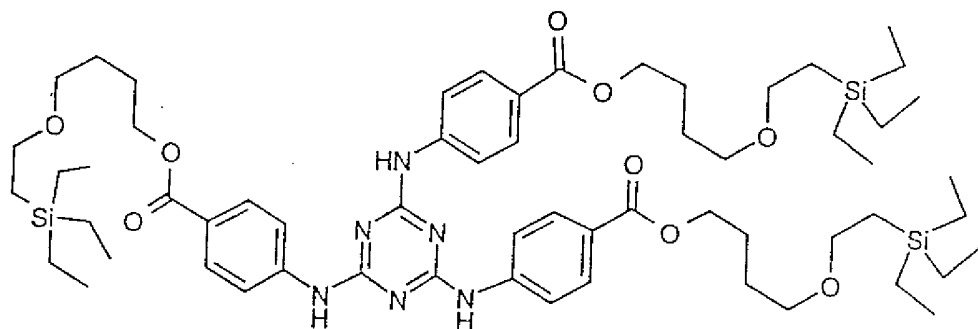


如描述於例中,測定商業產品Uvinul T-150之溶解度作為參照。UVINUL T-150是已知系列中溶解性最佳之化合物。發現其溶解度在Cétiol LC中是3.7-4.2%及在Crodamol DA中是10%,其是低於根據本發明之例者。其熔點是126-127.5°C。

例10

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(三乙矽烷基)-4'-氧雜-庚氧}-

五、發明說明 (22)

1,3,5-三吡之製備

a) 4-(2-三乙矽烷基-乙氧)-丁醇：

在鈍性大氣下置11.6毫升(100毫莫耳)之1,4-丁二醇單乙烯基醚及催化量之二乙烯基四甲基二矽氧烷鉑錯合物於一個50毫升反應瓶中及加熱至60°C。經一個滴液漏斗徐徐加入10.4克(90毫莫耳)之三乙矽烷。於75°C攪拌該放熱反應混合物18小時，繼以於105至107°C/0.2毫蒸餾通過一支10公分Vigreux分餾柱。

產生15.2克(理論之66%)之一種清澈液體。

純度98.7%依照氣體層析法。

b) 4-胺基苯甲酸4-(2-三乙矽烷基-乙氧)-丁酯：

如在例1b中進行之相同反應，使用以上反應之產物替代4-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-1-丁醇。於層析後以65%產率得一種清澈黃色油。

c) 2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(三乙矽烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡

重覆例1c之反應程序，使用以上所得之對-胺基苯甲酸酯替代對-胺基苯甲酸4-(五甲二矽氧烷基)丁酯。於層析後得

五、發明說明 (23)

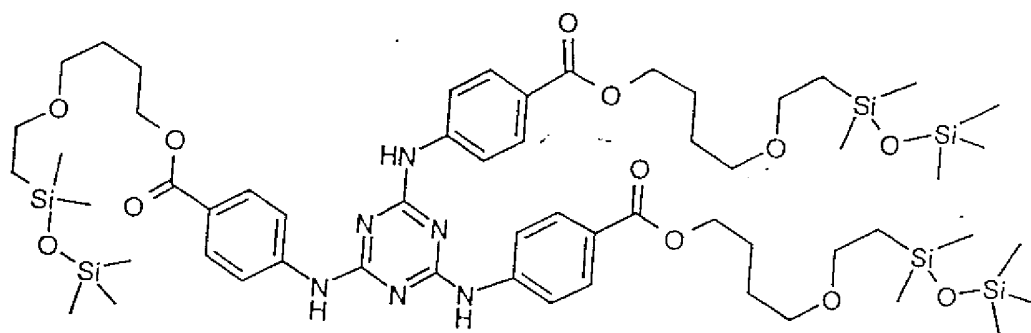
79%之產物。UV 308毫微米 ($\epsilon = 117'723$)，熔點 79-81°C。

d) 測定在化粧品溶劑之溶解度：

如描述於例 1 中測定溶解度，在 Cétiol LC 中是 31% 及在 Crodamol DA 中是 45%。

例 11

2,4,6-三-苯胺基-對-{羧-7'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡之製備



a) 7-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4-氧雜-庚-1-醇：

在鈍性大氣下置 16 毫升之 1,4-丁二醇單元乙烯基醚及催化量之二乙烯基四甲基二矽氧烷鉑錯合物於一個 50 毫升反應瓶中及加熱至 60°C。經一個滴液漏斗徐徐加入 22.8 毫升之五甲基二矽氧烷。於 75 至 80°C 攪拌該反應混合物 18 小時。繼以於 85 至 87°C/0.2 毫巴蒸餾通過一支 10 公分分餾柱。產生 29 克(理論之 85%)之一種清澈液體。

b) 4-硝基苯甲酸 7-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4-氧雜-庚酯：

置 20 克之上述矽氧烷化醇在 34 毫升之吡啶中於一個 100 毫升反應瓶中及劇烈攪拌。在 20 分鐘內徐徐加入 22.5 克之對-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

硝基苯甲酸氯。加熱該反應混合物至60°C及攪拌1小時。然後將其傾倒至冰水中及以CH₂Cl₂萃取。以1N HCl及飽和NaHCO₃溶液洗滌該併合有機相，經Na₂SO₄乾燥及濃縮以產生20.2克(65%)之一種黃色液體。MS：370，298，150，147，120(100%)。

c) 4-硝基苯甲酸7-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4-氧雜-庚酯：

置20克之上述之酯在280毫升之甲醇中及0.7克之乙酸及3克之Raney Ni觸媒於一個600毫升氫化壓力釜中。於室溫及100 psi之壓力氫化該混合物18小時。然後過濾該混合物，在乙酸乙酯與水間分配及濃縮該有機相以產生93%之一種黃色液體。MS：383(M⁺)，340，268，208，147，120(100%)。

d) 2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡：

重覆例1c之反應程序，使用得自以上之對-胺基苯甲酸酯替代對-胺基苯甲酸4-(五甲二矽氧烷基)丁酯。於層析後獲得60%之產物。UV 308毫微米($\epsilon = 124'248$)，熔點74-76°C。

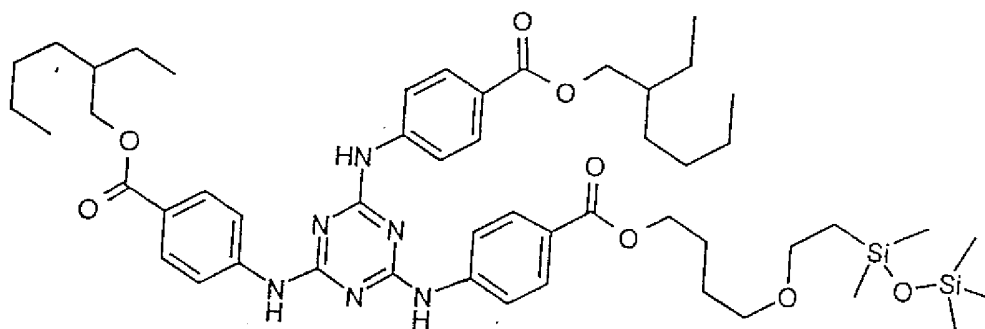
e) 測定在化粧品溶劑之溶解度：

如描述於例1中測定溶解度及在Cétiol LC中是28%及在Crodamol DA中是29.4%。

例 12

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基-己氧)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡

五、發明說明 (25)



a) 2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-氯-1,3,5-三吡：

置 0.92 克之氯尿酸氯在 50 毫升之 THF 中於一個 100 毫升反應瓶中。於 0°C 徐徐加入 1.2 克之對-胺基苯甲酸 2-乙己酯及 0.85 毫升之二異丙基乙胺在 25 毫升 THF 中之溶液。徐徐加熱該反應至 45°C 及再徐徐加入 1.2 克之對-胺基苯甲酸 2-乙己酯及 0.85 毫升之二異丙基乙胺在 25 毫升 THF 中之溶液。於 18 小時後分配該反應混合物於水與乙酸乙酯間。乾燥該有機相及濃縮以產生 2.6 克之一種結晶性產物其是在己烷：乙酸乙酯=7：3 中在矽膠上層析。分離出 1.8 克 (56%) 之一種白色結晶性物料。MS：609(M⁺)，497，385 (100%)。

b) 2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基-己氧)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡：

置 0.61 克上述之二-苯胺基-三吡在 15 毫升之甲苯中於一個 25 毫升反應瓶中及加熱至 65°C。加入 0.38 克之 4-胺基苯甲酸 7-(1,1,3,3,3-五甲二矽氧烷基)-4-氧雜-庚酯 (見例 11c) 在 3 毫升之甲苯中之溶液及於 75°C 攪拌該反應混合物 7 小時。然後濃縮該反應混合物及在己烷：乙酸乙酯=7：3 中在矽凝上層析以產生 46% 之一種白色結晶性產物。UV 308 毫微米 (ε

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

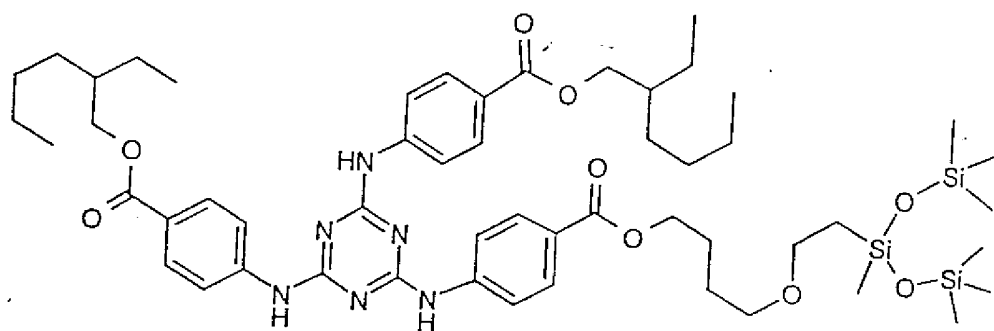
=112'526)，熔點107-109°C。

c)測定在化粧品溶劑之溶解度：

如描述於例1中測定溶解度，及在Cétiol LC中是22%及在Crodamol DA中是>36%。

例13

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基-己氧)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡



a) 7-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-4-氧雜-庚醇：

於鈍性大氣下置11.6克之1,4-丁二醇乙烯基醚及催化量之二乙烯基四甲二矽氧烷鉑錯合物於一個50毫升反應瓶中及加熱至80°C。經一個滴液漏斗徐徐加入20克之七甲基三矽氧烷。於85°C攪拌該反應混合物4小時，繼以於110至112°C/0.25毫色蒸餾經一支10公分分餾柱。產生22.1(理論之73%)之一種清澈液體。

b) 4-硝基苯甲酸7-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-4-氧雜-庚酯：

置8克之上述矽氧烷化醇在10.5毫升吡啶中於一個25毫升反應瓶中及劇烈攪拌。在20分鐘內徐徐加入7克之對-硝基

五、發明說明 (27)

苯甲酸氣。加熱該反應混合物至60°C及攪拌1小時。然後將其傾倒至冰沖及以CH₂Cl₂萃取3次。以1N HCl及飽和NaHCO₃溶液洗滌該併合有機相，經Na₂SO₄乾燥及濃縮至產生9.9克(8.6%)之一種黃色液體。

c) 4-胺基苯甲酸 7-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-4-氧雜-庚酯：

置以上之酯9.7克在115毫升甲醇中及0.3克之乙酸及1.2克之Raney Ni觸媒於一個300毫升氫化壓力釜中。於室溫及100 psi之壓力氫化此混合物18小時。然後過濾該混合物，在乙酸乙酯與水間分配及濃縮該有機相以產生8.3克(91%)之一種黃色液體。MS：457(M⁺)，342，268，221，208，137，120 (100%)。

d) 2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-4-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡：

置0.85克之2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-氯-1,3,5-三吡(製備方法描述於例12a中)溶解於15毫升甲苯中於一個25毫升反應瓶中及加熱至65°C。加入0.7克之4-胺基苯甲酸 7-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-4-氧雜-庚酯(見以上)在3毫升甲醇中之溶液及75°C攪拌該反應混合物7.5小時。然後濃縮該反應混合物及在己烷：乙酸乙酯=7：3中在矽膠膠上層析以產生1.13克(79%)之一種白色結晶性產物。UV 308毫微米(ε=105'587)，熔點103-105°C。

e) 測定在化粧品溶劑之溶解度：

如描述於例1中測定溶解度，及在Cétiol LC中是27%及在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

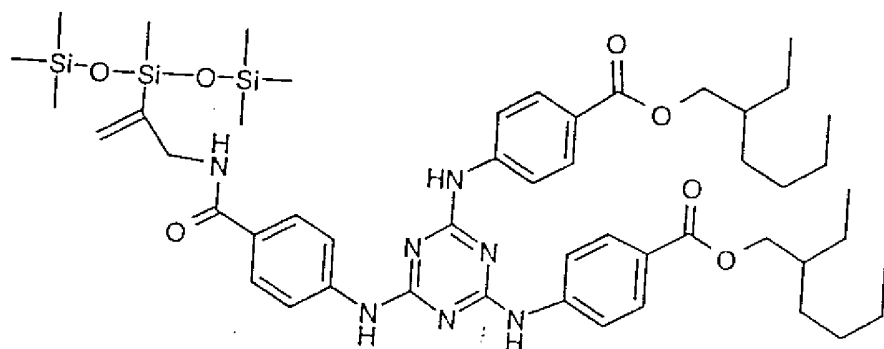
線

五、發明說明 (28)

Crodamol DA 中是 >47%。

例 14

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基-己氧)-6-胺基-{N-(2'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-烯丙基)-對-苯甲醯胺基}-1,3,5-三吡之製備



a) 4-硝基苯甲酸炔丙醯胺：

置 19.8 毫升之炔丙胺及 62 毫升之三乙胺在 150 毫升甲基第三-丁基醚 (MTBE) 中於一個 500 毫升反應器中。溶解 55.2 克之對-硝基苯甲酸氯於 100 毫升之 MTBE 中及在 20 分鐘內徐徐加入。劇烈攪拌該反應混合物 90 分鐘及然後加熱至 60°C 為時另 30 分鐘。然後將其過濾及以水洗滌殘留物，再度濾及在乙腈中再結晶以產生 40.7 克之黃色結晶。

b) 4-胺基苯甲酸炔丙醯胺：

置 33.5 克之 4-硝基苯甲酸炔丙醯胺溶解於 410 毫升之甲醇中及 410 毫升之濃水鹽酸於一個 1 升反應瓶中。加入 81.8 克之錫粉及加熱該反應混合物至 40°C 為時 165 分鐘。然後倒該反應混合物至 410 克之 NaOH 在 1640 毫升之冰水之溶液中及蒸餾移除甲醇及趁熱過濾以移除無機物料。產物自此溶液結

五、發明說明 (29)

晶。其是自乙醇/水再結晶以產生21.5克(75%)之所需物料。
熔點122-125°C。

c) 4-(4,6-二氯-(1,3,5)三吡-2-基胺)-N-炔丙基-對-苯甲醯胺：

置1.85之氯尿酸氯及0.88克之 NaHCO_3 在20毫升丙酮中之冷卻溶液至一個75毫升反應瓶中。於0°C徐徐加入1.77克之4-胺基苯甲酸炔丙醯胺在6毫升丙酮中之溶液。攪拌該淡黃色懸浮液30分鐘。然後加入9毫升之水及過濾出該產物以產生2.5克之一種淡黃色粉末。MS：322(M^+)，321，292，267(100%)。

d) 2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基-己氧)-6-胺基-{N-(炔丙基)-對-苯甲胺基}-1,3,5-三吡：

置1.04克之對-胺基苯甲酸2-乙己酯及0.64克之得自以上之4-(4,6-二氯-(1,3,5)三吡-2-基胺)-N-炔丙基-對-苯甲醯胺分散於12毫升二甲苯中於一個25毫升反應瓶中及迴流6小時。冷卻該反應混合物至0°C及過濾出該產物及在甲苯中再結晶。獲得0.98克之一種微黃色粉末。UV 306毫微米(111'436)，MS：747(100%， M^+)。

e) 2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基-己氧)-6-胺-{N-(2'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷基)-烯丙基)-對-苯甲醯胺基}-1,3,5-三吡：

於鈍性大氣下置1.23克之自以上取得之三吡在19毫升甲苯中，0.45克之1,1,3,5,5,5-七甲三矽氧烷及催化量之二乙烯基-四甲基二矽氧烷於一個25毫升反應瓶中。加熱至該反應混

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (30)

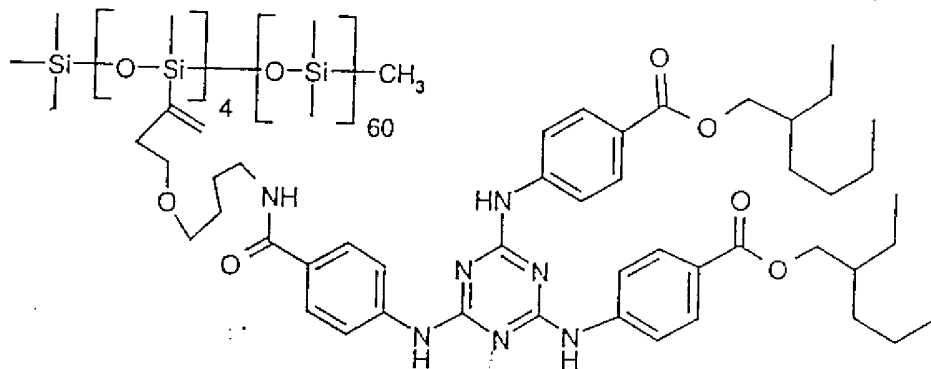
合物至95°C為時5天，以水洗滌，將其濃縮及在己烷：乙酸乙酯=7：3中層析分離出0.25克之泛灰的白色結晶。UV 306毫微米 ($\epsilon = 106'517$)，熔點76-80°C。

f)測定在化粧品溶劑之溶解度：

如描述於例1中測定溶解度，及是在Cétiol LC中是>24%及在Crodamol DA中>37%。

例 15

一種聚矽氧烷其統計平均對應次式者之製備



a) 4-硝基苯甲酸-3-丙醇醯胺：

重覆描述於例14a中之反應，使用2.5當量之3-胺基丙醇替代炔丙胺及三乙胺。倒該反應混合物於水及以乙酸乙酯萃取7次。以Na₂SO₄乾燥該併合乙酸乙酯相及濃縮以產生73%之一種結晶性產物，其是藉NMR鑒辨。

b) 4-硝基苯甲酸3-炔丙氧丙醯胺：

置10克4-硝基苯甲酸3-炔丙氧丙醯胺溶解於70毫升THF中及5.25克之第三丁醇鉀於一個100毫升反應瓶中及以5.1毫升之炔丙基溴處理。於50分鐘後加熱該反應混合物至60°C為時5小時及然後在水與乙酸乙酯間分配。濃縮該併合有機

五、發明說明 (31)

相及在己烷/乙酸乙酯=9:1層析以產生2.1克之一種黃色結晶性物料，其又是藉NMR鑒辨。

c) 4-胺基苯甲酸3-炔丙氧丙醯胺：

重覆描述於例14b中之反應，使用4-硝基苯甲酸3-炔丙氧丙醯胺替代4-硝基苯甲酸3-炔丙氧丙醯胺及僅加熱至35°C 15分鐘。倒該反應混合物之液體部分至水中及以CH₂Cl₂萃取直至水相中沒有產物。於濃縮後以97%產率獲得一種黃色蜜狀物，其結構是藉NMR證明。MS：232(M⁺)，193，120 (100%)。

d) 4-(4,6-二氯-(1,3,5)三吡-2-基胺)-N-(3-炔丙氧-丙基-對-苯甲醯胺)：

重覆例14c中之反應，使用4-胺基苯甲酸3-炔丙氧丙醯胺替代4-胺基苯甲酸炔丙醯胺。過濾出該產物及65.5%產生一種泛灰的白色粉末。MS：379(M⁺)，342，340，269，267 (100%)。

e) 2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-胺-{N-(3-炔丙氧-丙基)-對-苯甲醯胺基}-1,3,5-三吡：

重覆描述於例14d中之反應，使用上述4-(4,6-二氯-(1,3,5)三吡-2-基胺)-N-(3-炔丙氧-丙基-p-苯甲醯胺)作為起始物料。在己烷/乙酸乙酯=1:1中層析該產物。以85%產率獲得一種淡黃色粉末。UV 306毫微米 ($\epsilon = 104'380$)，熔點78-81°C。

f) 聚矽氧烷接枝之三吡：

在鈍性大氣下置0.4克之得自e)之三吡在10毫升之甲苯中，0.55克之聚矽氧烷Ae-151(Wacker-Chemie GmbH)及催化量之二乙烯基-四甲基二矽氧烷鉑錯合物於一個25毫升反應

(請先閱讀背面之注意事項再為寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

瓶中。加然該反應混合物至100°C為時4天，以水/甲醇=1：10洗滌，將其濃縮及在己烷/乙酸乙酯=7：3層析。分離出0.9之淡黃色液體，其是與Cétiol LC或Crodamol自由溶混。UV 306毫微米(E=524)。

例 16：

一種油/水防曬洗劑UV-B及UB-A之製備：

寬光譜防曬洗劑含2%之例1之一種化合物。

配方：% 化合物

INCI名稱

A部分：

2% PARSOL MCX

甲氧肉桂酸辛酯

2% 例1之產物

3% PARSOL 1789

4-第三-丁基-4'-甲氧二苯甲醯
基甲烷

12% CETOL LC

辛酸/癸酸椰子酯

4% DERMOL 185

新戊酸異硬脂酯

0.25%

二甘醇單硬脂酸酯

1%

鯨蠟醇

0.25% MPOB/PPOB

對-對苯甲酸丙酯甲酯

0.1% EDETA BD

EDTA-二鈉鹽

1% AMPHISOL DEA(Giv.)

磷酸二乙醇胺鯨蠟酯

B部分：

20% PERMULENE TR-1(+%)

丙烯酸/烷基丙烯酸C₁₀-C₃₀烷
基共聚物

48.6%

去離子水

5%

1,2-丙二醇

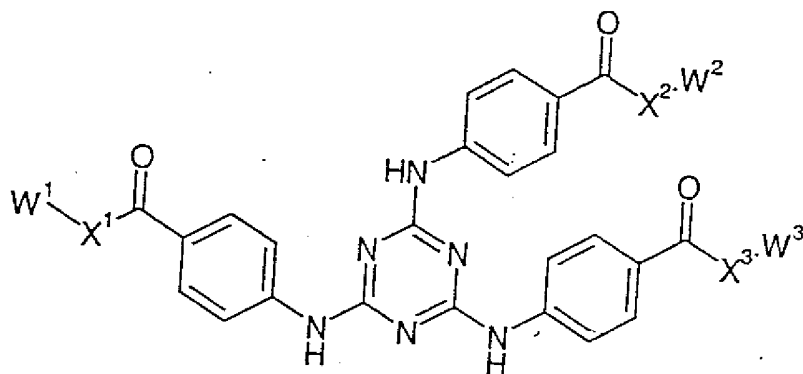
0.8%

氫氧化鉀(10%)

在一個反應器中加熱A部分至85°C。在10分鐘內慢慢加入B部分，繼以加入KOH，冷卻該乳液及脫氣。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 作為遮光組合物之矽烷基-三吡)

本發明係關於式I之新穎矽烷基-三吡



其中

W^1 , W^2 及 W^3 各獨立代表 C_1 - C_{20} 烷基或一個基團SpSil;

X^1 , X^2 及 X^3 各獨立代表O或NH;

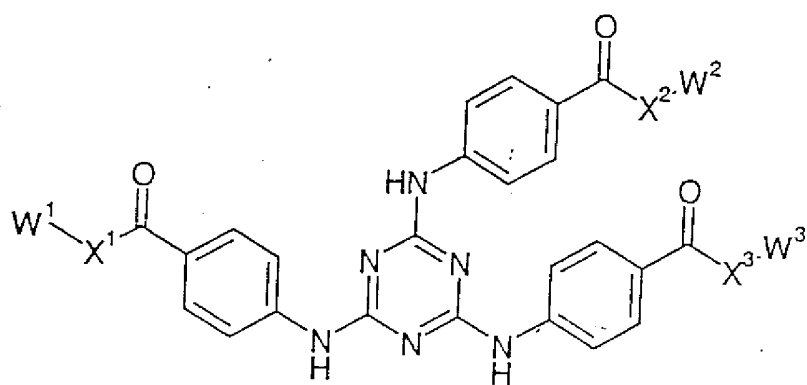
Sp 代表一個間隔基團;

Sil 代表一種矽烷, 一種寡矽氧烷-或一種聚矽氧烷分;

附帶條件是 W^1 , W^2 及 W^3 之至少一個代表SpSil。

英文發明摘要 (發明之名稱: "SILANYL-TRIAZINES AS LIGHT SCREENING COMPOSITIONS")

The present invention concerns new s-triazines of the formula I



wherein

W^1 , W^2 and W^3 each independently signifies C_1 - C_{20} alkyl or a group SpSil;

X^1 , X^2 and X^3 each independently signifies O or NH;

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

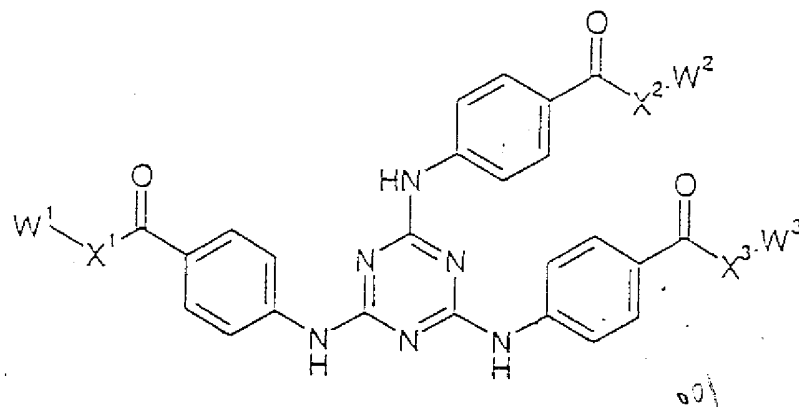
英文發明摘要 (發明之名稱：)

Sp signifies a spacer group;

Sil signifies a silane, an oligosiloxane or a polysiloxane moiety;
with the proviso that at least one of W^1, W^2 and W^3 signifies SpSil.

六、申請專利範圍

1. 通式I之化合物，



其中

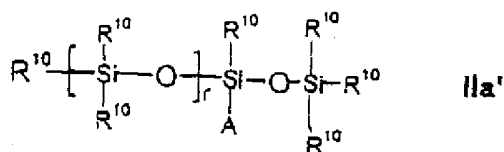
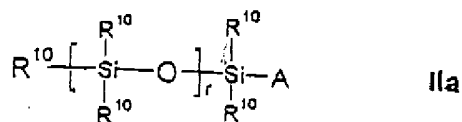
W^1 , W^2 及 W^3 各獨立代表 C_1 - C_{20} 烷基或一個基團 $SpSi1$ ，

附帶條件是 W^1 , W^2 及 W^3 之至少一個代表 $SpSi1$ ；

X^1 , X^2 及 X^3 各獨立代表 O 或 NH；

Sp 代表一個 3 至 12 個碳原子之直鏈或支鏈飽和或單或多不飽和烴基團；

$Si1$ 代表基團 $SiR^1R^2R^3$ ，其中 R^1 , R^2 及 R^3 各獨立代表 C_1 - C_6 -烷基， C_1 - C_6 -烷氧基；或代表一寡矽氧烷具通式 $-SiR^{10}_m(OSiR^{10}_3)_n$ ，其中 m 是 0, 1 或 2， n 是 3, 2 或 1 及 $m+n$ 是 3；或一具通式 IIa, IIa' 或 IIb 之基團；



六、申請專利範圍

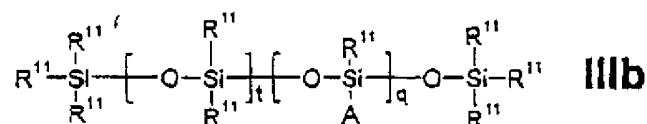
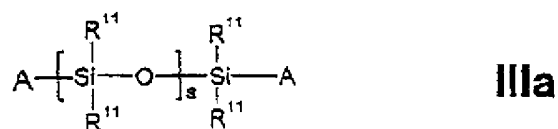
其中

A 代表一與Sp之鏈結；

 R^{10} 代表 C_1-C_6 烷基；

r 代表 1 到 9，較佳為 1 至 3；

或是通式為 IIIa 或 IIIb 之聚矽氧烷基團，



其中

A 代表一與Sp之鏈結；

 R^{11} 代表 C_1-C_6 烷基；

s 值為 5 至 150；

t 值為 5 至 150；

q 值為 2 至 10。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之化合物，其中 W^1 ， W^2 及 W^3 代表 $SpSi$ ，或 W^1 ， W^2 代表 C_1-C_{20} 烷基及 W^3 代表 $SpSi$ 。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其中 X^1 ， X^2 及 X^3 代表氧或 X^1 ， X^2 代表氧及 X^3 代表 NH 。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之化合物，其是該 Sp 是一個 C_3-C_{12} 二價烷基或烯鏈，選擇性有一或數個碳原子是被氧

六、申請專利範圍

原子置換。

5. 根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該Sp代
 $-(CH_2)_3-$ ， $-(CH_2)_4-$ ， $-(CH_2)_5-$ ， $-(CH)(CH_3)-(CH_2)-$ ， $-(CH_2)_2-$
 $CH=CH-$ ， $-C(=CH_2)-CH_2-$ ， $-C(=CH_2)-(CH_2)_2-O-(CH_2)_4-$ ，
 $(CH_2)_4-O-(CH_2)_2-$ 。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該Sp代表3-
 丙烯，2-丙烯，2-伸丙-2-烯，2-伸丙-3-烯，2-甲基-3-
 丙烯，2-甲基-3-伸丙烯，3-丁烯，4-丁烯，3-伸丁-3-
 烯，4-伸丁-3-烯，4-戊烯，5-戊烯，4-伸戊-4-烯，5-
 伸戊-4-烯，4-或5-(3-甲基)伸戊-2,4-二烯，6-己烯，12-
 十二烯或11-伸十二-11-烯。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中 R^1 ， R^2 及 R^3
 各獨立代表 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷氧基。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該矽烷代表
 $-Si(CH_2CH_3)_3-$ 或 $-Si(CH_2-CH_2-CH_3)_3-$ 。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之化合物，其中該矽烷為式
 IIIa或IIIb之聚矽氧烷基團， R^{10} 與 R^{11} 代表 C_1-C_4 烷基，t之
 統計平均值為60，而q之統計平均值為4。
10. 根據申請專利範圍第1項之化合物，就是
 2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷
 基)-1'-丁氧}-1,3,5-三吡，
 2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧
 烷基)-1'-丁氧}-1,3,5-三吡，
 2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-2'-甲基-3'-(1,1,3,3,3-五甲基二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

矽氧烷基)-1'-丙氧}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-5'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-1'-戊氧}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-3'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-1'-丙氧}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(三乙基矽烷基)-1'-丁-3-烯氧}-1,3,5-三吡，及

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-4'-(三乙基矽烷基)-1'-丁氧}-1,3,5-三吡。

11. 根據申請專利範圍第1項之化合物，就是

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(三乙基矽烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡，

2,4,6-三-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡，

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,3,3,3-五甲基二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡，

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-苯胺基-對-{羰-7'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基二矽氧烷基)-4'-氧雜-庚氧}-1,3,5-三吡，

2,4-二-苯胺基-對-羰-(2'-乙基己氧)-6-胺基{N-(2'-(1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷基)-烯丙基)-對-苯甲醯胺基}-1,3,5-三吡。

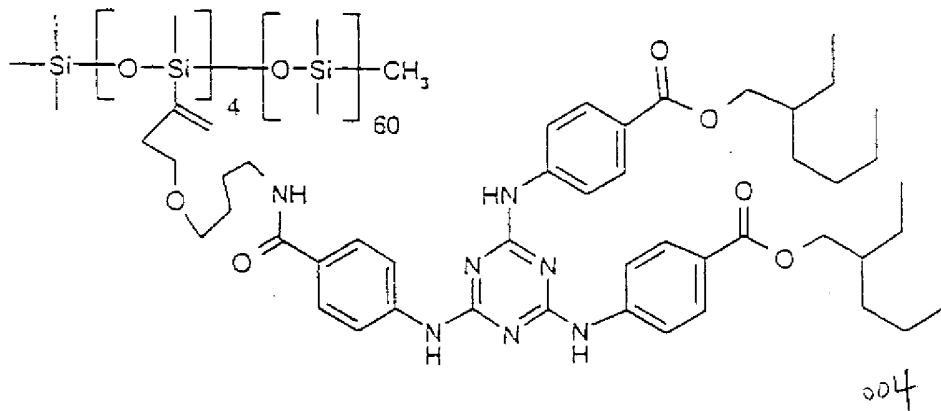
12. 根據申請專利範圍第1項之化合物，其在統計平均上以下式表示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

六、申請專利範圍



13. 一種遮光組合物，其含申請範圍第1或12項中之一或多種化合物對該組合物自0.1至20重量%之量，選擇性另含已知之UV-A或UV-B過濾劑。
14. 根據申請專利範圍第1或12項之化合物，其係用於製備一種化粧品組合物可用於保護人類皮膚免受陽光照射傷害。

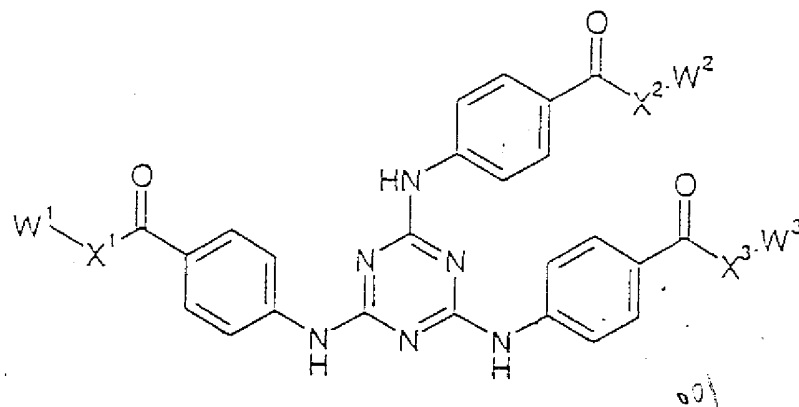
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 通式I之化合物，



其中

W^1 , W^2 及 W^3 各獨立代表 C_1 - C_{20} 烷基或一個基團 $SpSi1$ ，

附帶條件是 W^1 , W^2 及 W^3 之至少一個代表 $SpSi1$ ；

X^1 , X^2 及 X^3 各獨立代表O或NH；

Sp 代表一個3至12個碳原子之直鏈或支鏈飽和或單或多不飽和烴基團；

$Si1$ 代表基團 $SiR^1R^2R^3$ ，其中 R^1 , R^2 及 R^3 各獨立代表 C_1 - C_6 -烷基， C_1 - C_6 -烷氧基；或代表一寡矽氧烷具通式 $-SiR^{10}_m(OSiR^{10}_3)_n$ ，其中 m 是0, 1或2， n 是3, 2或1及 $m+n$ 是3；或一具通式IIa, IIa'或IIb之基團；

