

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680017631.8

[51] Int. Cl.

*A61Q 17/00 (2006.01)*

*A61Q 19/00 (2006.01)*

*A61K 8/00 (2006.01)*

*C07C 59/64 (2006.01)*

*C07C 59/52 (2006.01)*

*C07C 69/732 (2006.01)*

[43] 公开日 2008 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 101203278A

[51] Int. Cl. (续)

*C07C 69/734 (2006.01)*

*C07C 219/10 (2006.01)*

*C07C 235/34 (2006.01)*

*C07C 255/41 (2006.01)*

[22] 申请日 2006.3.21

[21] 申请号 200680017631.8

[30] 优先权

[32] 2005.4.19 [33] DE [31] 102005018184.8

[32] 2005.11.28 [33] EP [31] 05025917.5

[86] 国际申请 PCT/EP2006/002593 2006.3.21

[87] 国际公布 WO2006/111234 德 2006.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.21

[71] 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 T·鲁道夫 H·布赫霍尔茨

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 郭建新

权利要求书 26 页 说明书 76 页 附图 3 页

[54] 发明名称

紫外线保护

[57] 摘要

本发明涉及化合物在使用期间形成 UV - A 或 UV - B 保护的用途, 所述化合物本身在 UV - A 或 UV - B 区域中不表现明显的 UV 吸收, 但是在使用条件下具有反应性, 并涉及相应的新型化合物和组合物, 并涉及制备化合物和组合物的相应方法。

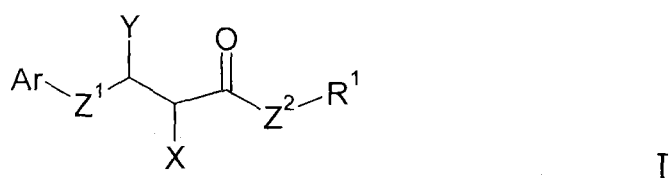
1. 化合物在使用期间形成 UV-A 或 UV-B 保护的用途, 所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的 UV 吸收, 但是在使用条件下具有反应性。

2. 权利要求 1 的用途, 其特征在于, 在使用条件下, 所述化合物与反应性物种例如特别是自由基反应, 从而形成提供 UV-A 或 UV-B 保护的产物。

3. 权利要求 1 的用途, 其特征在于, 在皮肤酶使用条件下反应化合物, 从而形成提供 UV-A 或 UV-B 保护的产物。

4. 权利要求 1 的用途, 其特征在于, 在使用条件下由于供热所述化合物分解, 从而形成提供 UV-A 或 UV-B 保护的产物。

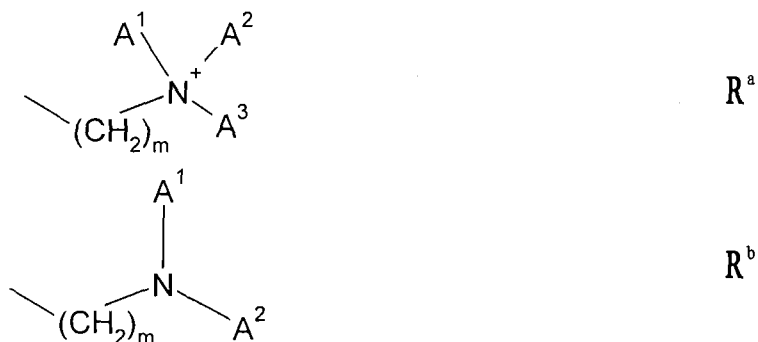
5. 权利要求 1 或 2 的用途, 其特征在于, 所述化合物是式 I 化合物



其中

Ar 代表具有 6 至 18 个 C 原子的未取代的或者单或多取代的芳环或稠环系, 其至少一个具有芳香性, 并且其中每个环的一个或两个 CH 基团可以被 C=O、N、O 或 S 替代, 此外, 稠环系中一个或两个 CH<sub>2</sub> 基团可以被 C=O 或 C=CH<sub>2</sub> 替代,

R<sup>1</sup> 代表 H 或支化或非支化的 C<sub>1-30</sub>-烷基或 C<sub>1-30</sub>-羟烷基或基团 R<sup>a</sup> 或 R<sup>b</sup>



其中  $m$  代表从 1 至 30 范围内的整数, 而且  $A^1$ - $A^3$  各自相互独立地代表苄基或  $-(CH_2O)_n(CH_2)_o(O)_pH$  基团, 其中  $m$  和  $o$  各自相互独立地代表从 0 至 30 范围内的整数, 而且  $p$  代表 0 或 1,

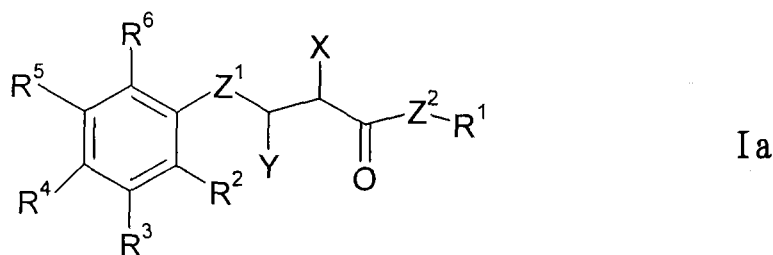
$X$  代表选自  $-H$ 、 $-CN$ 、 $-C(=O)-R^1$  和  $-C(=O)-Z^2-R^1$  的基团,

$Y$  代表  $H$  或  $Ar$ ,

$Z^1$  和  $Z^2$  各自相互独立地代表  $O$ 、 $S$ 、 $CR^7R^8$ 、 $NR^7$  或单键,

$R^7$  和  $R^8$  各自相互独立地选自  $H$ ;  $OH$ ; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基; 直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基, 其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基, 其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔;  
或式 I 化合物的盐。

6. 权利要求 5 的用途, 其特征在于, 所述式 I 化合物是式 Ia 化合物



其中

$R^1$ 、 $R^7$ 和 $R^8$ 、 $Z^1$ 和 $Z^2$ 、 $X$ 和 $Y$ 具有权利要求5中给出的含义，

$R^2$ 至 $R^6$ 各自相互独立地选自H；OH；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -烷氧基；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -烷基；直链或支化 $C_3$ -至 $C_{20}$ -烯基；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -羟烷基，其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔，

其中基团 $R^2$ 至 $R^6$ 中的一个也可以代表支化或非支化的 $C_{1-20}$ -烷氧基或者支化或非支化的 $C_{2-20}$ -氧化烯基间隔基，其通过Si原子键合至低聚-或聚硅氧烷链，  
或式Ia化合物的盐。

7. 至少一种权利要求5式I或权利要求6式Ia的化合物作为可以用紫外线辐射活化的紫外线滤除剂前体的用途。

8. 至少一种权利要求5式I或权利要求6式Ia的化合物用于制备美容或皮肤用组合物或食品或食品增补剂或用于制备家用产品的用途。

9. 权利要求6至8中至少一项的至少一种式Ia化合物的用途，其特征在于，

其中 $R^3$ 和 $R^5$ 各自相互独立地选自H；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -烷氧基；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -烷基；直链或支化 $C_3$ -至 $C_{20}$ -烯基；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -羟烷基，其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链还可以被氧间隔；直链或支化 $C_1$ -至 $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔；其中 $R^3$ 和 $R^5$ 各自相互独立地优选选自直链或支化 $C_1$ -至 $C_4$ -烷氧基，特别是甲氧基、异丙氧基和叔丁氧基，和直链或支化 $C_1$ -至 $C_6$ -烷基，特别是甲基、异丙基和叔丁基，和

$R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  各自相互独立地选自 H; OH; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基; 直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基, 其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基, 其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔; 其中  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  优选选自 H 和 OH, 其中基团  $R^2$  至  $R^6$  中的一个也可以代表支化或非支化  $C_{1-20}$ -烷氧基或支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基, 其通过 Si 原子键合至低聚-或聚硅氧烷链, 其又包含一种或多种式 I 化合物。

10. 权利要求 6 至 9 至少一项的至少一种式 Ia 化合物的用途, 其特征在于,  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  中的至少一个基团代表 OH。

11. 权利要求 6 至 10 至少一项的至少一种式 Ia 化合物的用途, 其特征在于,  $Z^2$  代表单键。

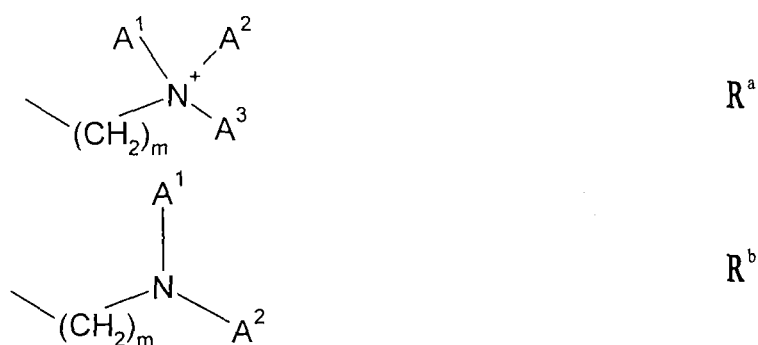
12. 权利要求 5 至 11 至少一项的至少一种式 I 或 Ia 化合物的用途, 其特征在于,  $R^1$  代表支化或非支化  $C_{7-30}$ -烷基或  $C_{6-30}$ -羟基烷基。

13. 权利要求 6 至 12 至少一项的至少一种式 Ia 化合物的用途, 其特征在于,  $R^4$  代表支化或非支化  $C_{1-20}$ -烷氧基或者支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基, 其通过 Si 原子键合至低聚-或聚硅氧烷链, 其包含一种或多种式 I 的化合物, 其中  $R^4$  优选代表丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或特别是烯丙氧基间隔基, 其中硅原子优选键合至间隔基双键的 1-C 或 2-C。

14. 权利要求 5 至 13 至少一项的至少一种式 I 化合物的用途, 其特征在于, X 代表  $-C(=O)-Z^2-R^1$ , 其中两个基团  $-Z^2-R^1$  是相同的, 并且  $R^2$  至  $R^6$  各自相互独立地优选代表 H、羟基或甲氧基。

15. 权利要求 5 至 14 至少一项的至少一种式 I 化合物的用途, 其特征在于, 所述至少一种化合物选自 4-羟基苯基丙酸、4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3, 4, 5-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3, 4-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3, 4-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3, 4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯、2-氰基-3, 3-二苯基丙酸 2-乙基己基酯和低聚-和聚硅氧烷, 其包括苯甲基丙二酸衍生物或苯基丙酸衍生物, 例如优选对苯甲基丙二酸二乙基酯, 通过丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或烯丙氧基间隔基键合。

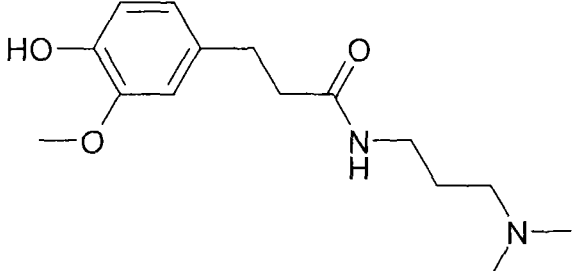
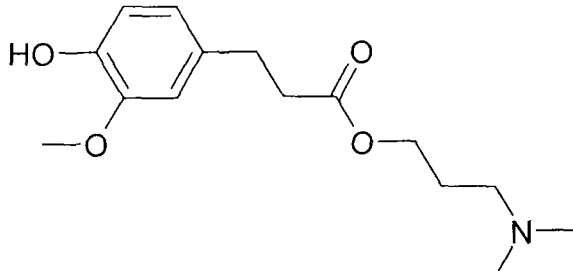
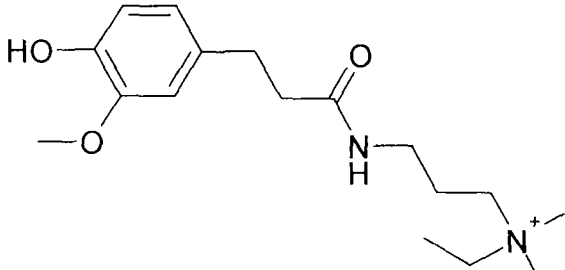
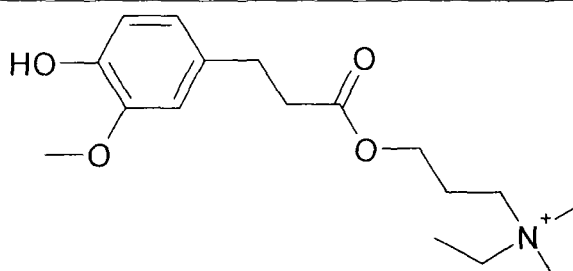
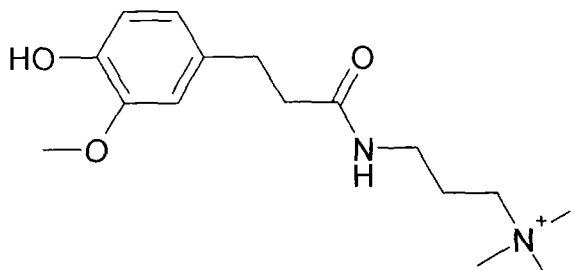
16. 包含权利要求 5、6、9、10、11、13 或 14 至少一项的基团的式 I 或 Ia 化合物根据权利要求 1 至 8 至少一项的用途, 其特征在于,  $Z^1$  代表 NH,  $R^1$  代表基团  $R^a$  或  $R^b$

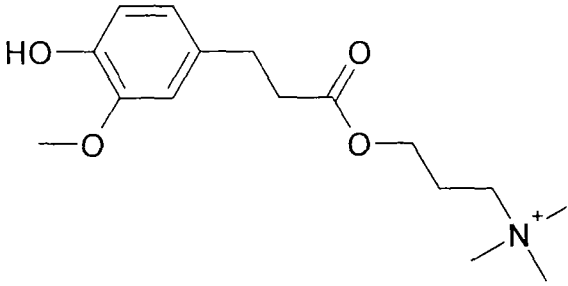
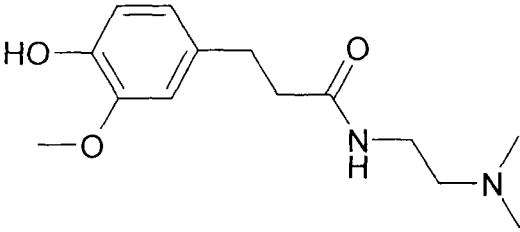
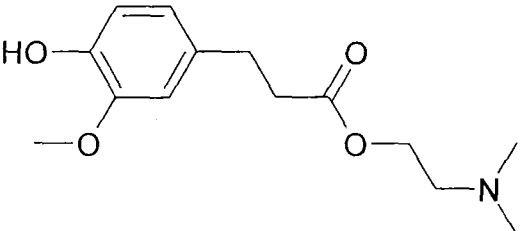
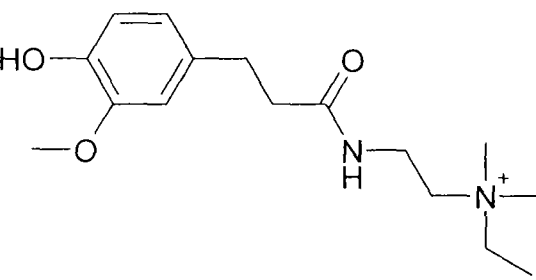
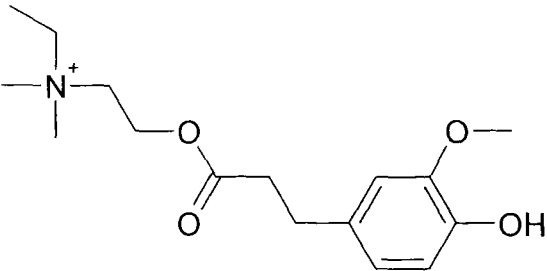
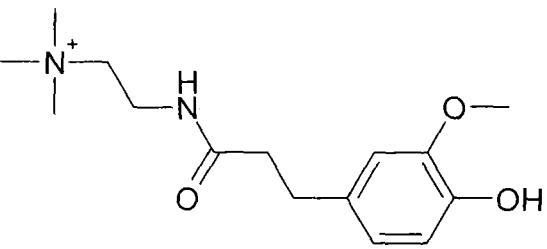


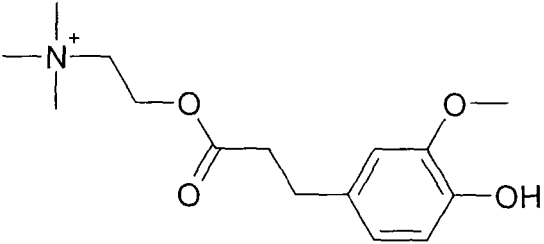
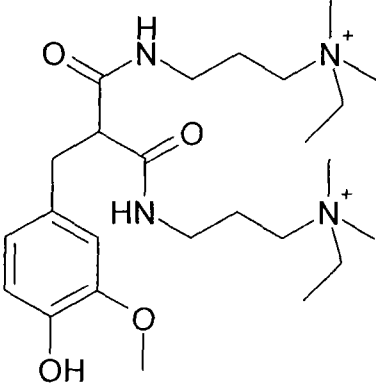
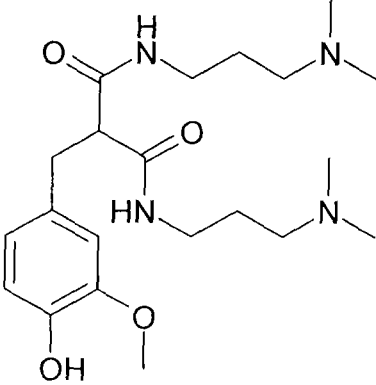
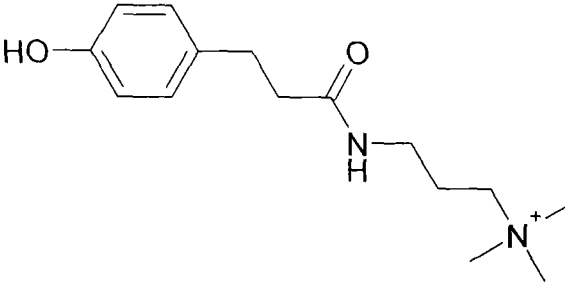
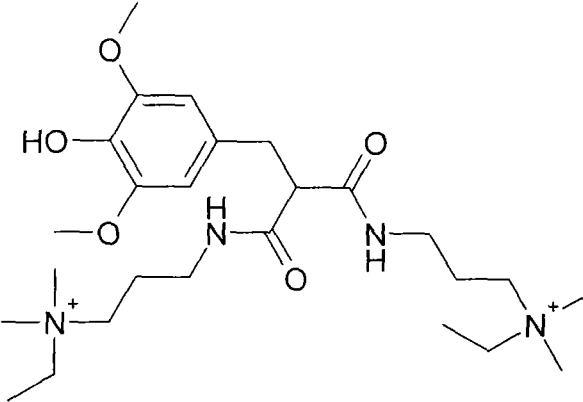
其中  $m$  代表从 1 至 3 范围内的整数, 而且  $A^1$ - $A^3$  各自相互独立地代表 H 或基团  $-(\text{CH}_2)_o(0)_p\text{H}$ , 其中  $o$  代表 1、2 或 3, 且  $p$  代表 0 或 1。

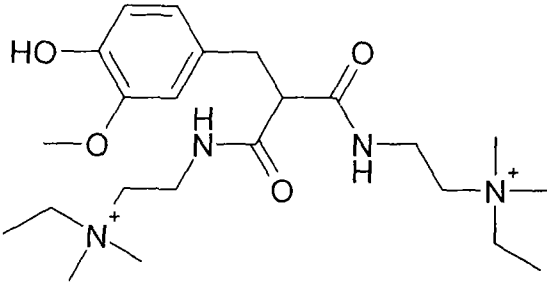
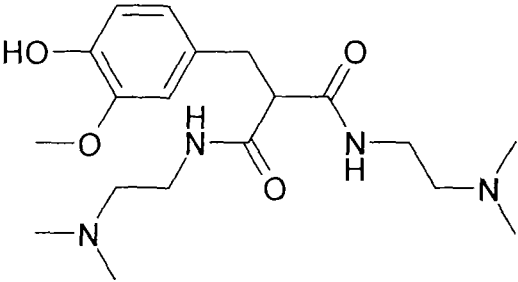
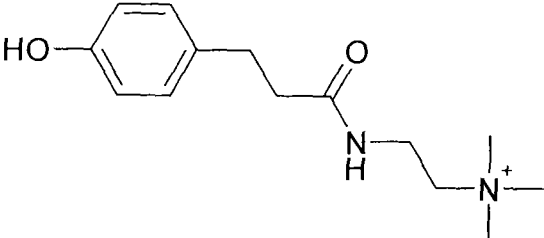
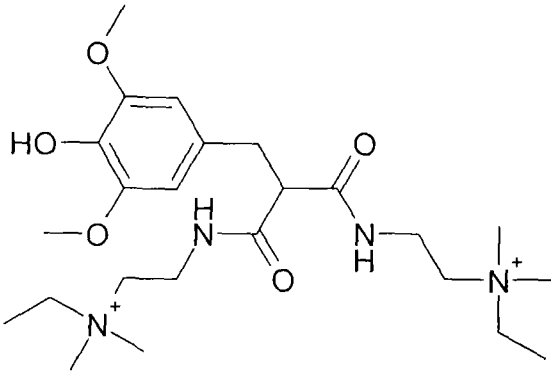
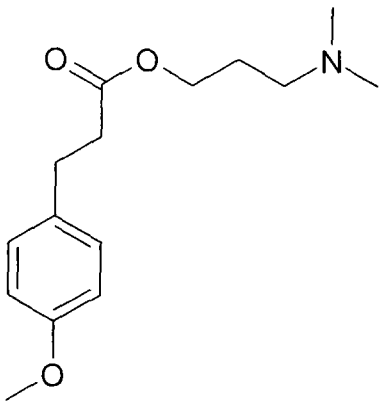
17. 权利要求 16 的用途, 其特征在于, 所述化合物选自化合物 Ib

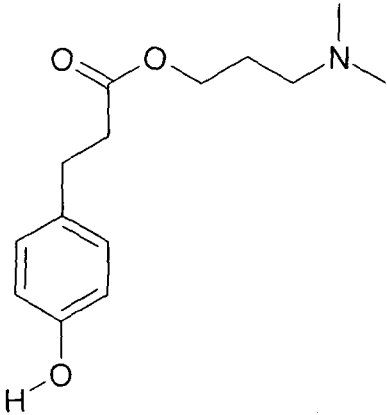
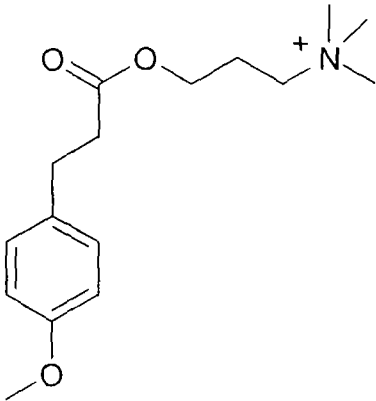
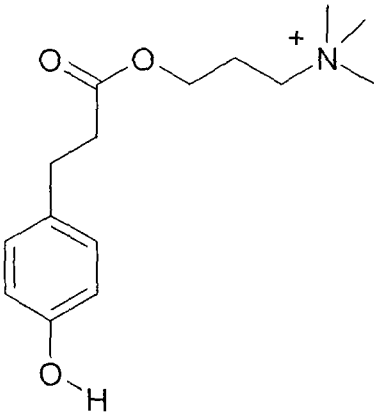
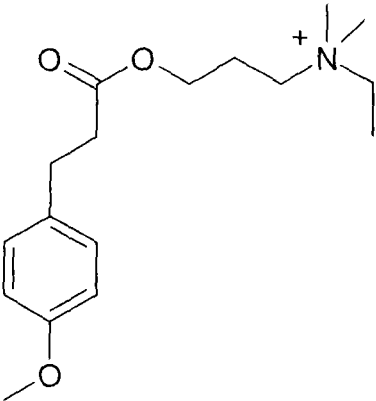
至 Iah 及其盐，特别是其氯化物，

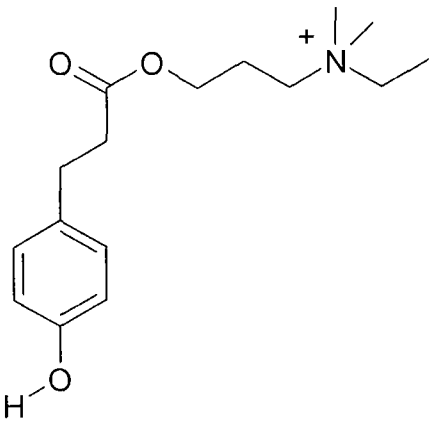
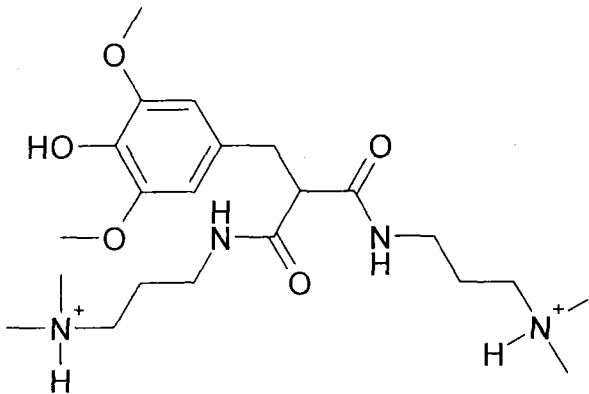
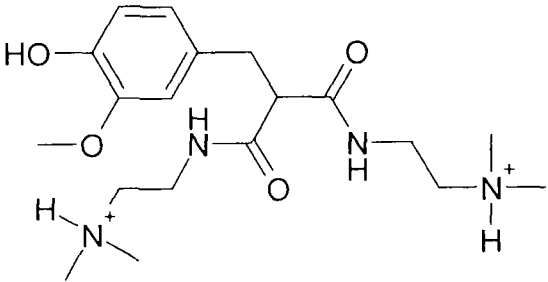
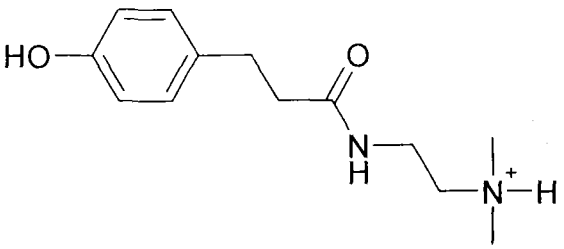
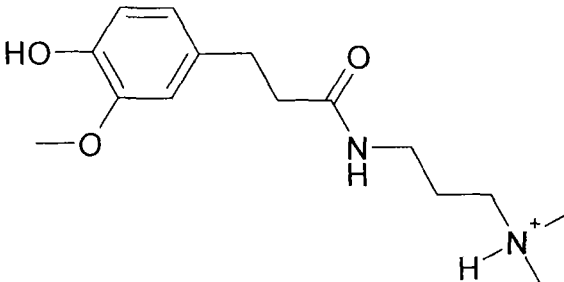
|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | Iah |
|    | Ib  |
|   | Ic  |
|  | Id  |
|  | Ie  |

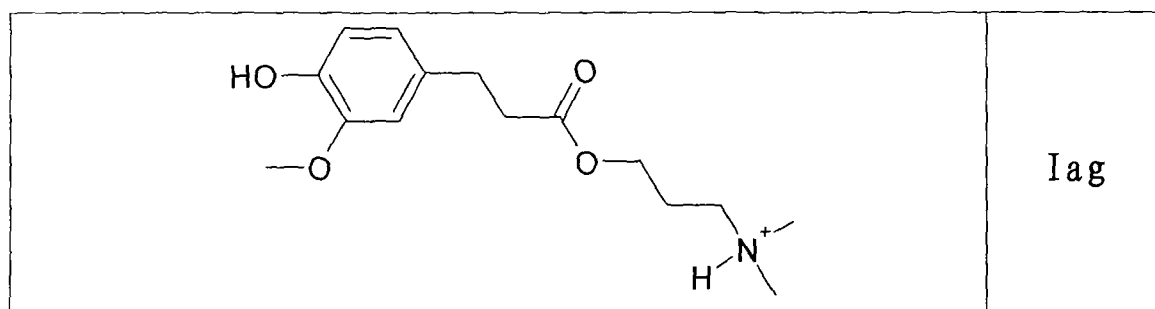
|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|   | If |
|    | Ig |
|   | Ih |
|  | Ij |
|  | Ik |
|  | Im |

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | In |
|     | Io |
|    | Ip |
|  | Iq |
|  | Ir |

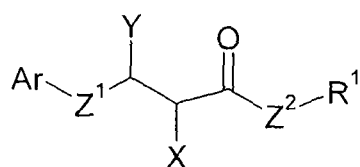
|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Is |
|    | It |
|   | Iu |
|  | Iv |
|   | Iw |

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | Ix  |
|   | Iy  |
|  | Iz  |
|  | Iaa |

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | Iab |
|   | Iac |
|  | Iad |
|  | Iae |
|  | Iaf |



## 18. 式 I 化合物

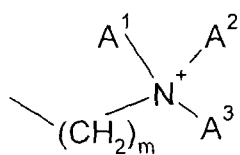
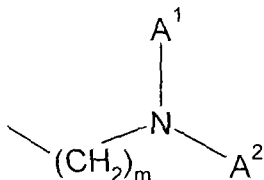


I

其中

Ar 代表具有 6 至 18 个 C 原子的未取代的或者单或多取代的芳环或稠环系，其至少一个环具有芳香性并且其中每个环的一个或两个 CH 基团可以被 C=O、N、O 或 S 替代，而且稠环系中一个或两个 CH<sub>2</sub> 基团可以被 C=O 或 C=CH<sub>2</sub> 替代，

R<sup>1</sup> 代表 H 或支化或非支化的 C<sub>1-30</sub>-烷基或 C<sub>1-30</sub>-羟烷基或基团 R<sup>a</sup> 或 R<sup>b</sup>

R<sup>a</sup>R<sup>b</sup>

其中 m 代表从 1 至 30 范围内的整数，而且 A<sup>1</sup>-A<sup>3</sup> 各自相互独立地代表苄基或 -(CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>o</sub>(O)<sub>p</sub>H 基团，其中 m 和 o 各自相互独立地代表从 0 至 30 范围内的整数，而且 p 代表 0 或 1，

X 代表选自  $-H$ 、 $-CN$ 、 $-C(=O)-R^1$  和  $-C(=O)-Z^2-R^1$  的基团，

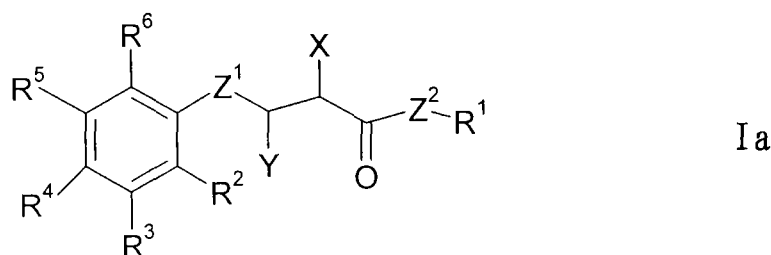
Y 代表 H 或 Ar，

$Z^1$  和  $Z^2$  各自相互独立地代表 O、S、 $CR^7R^8$ 、 $NR^7$  或单键，

$R^7$  和  $R^8$  各自相互独立地选自 H；OH；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基；直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基，其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔，

或式 I 化合物的盐。

19. 权利要求 18 的化合物，其特征在于，所述式 I 化合物是式 Ia 化合物



其中

$R^1$ 、 $R^7$  和  $R^8$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$ 、X 和 Y 具有权利要求 5 中给出的含义，

$R^2$  至  $R^6$  各自相互独立地选自 H；OH；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基；直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基，其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔，

其中基团  $R^2$  至  $R^6$  中的一个也可以代表支化或非支化的  $C_{1-20}$ -烷氧基或支化或非支化的  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基，其通过 Si 原子键合至低聚-

或聚硅氧烷链,

或式 Ia 化合物的盐。

20. 权利要求 18 或 19 的式 I 或 Ia 化合物, 其特征在于,  $Z^1$  代表单键。

21. 权利要求 19 或 20 的式 Ia 化合物, 其特征在于,

$R^3$  和  $R^5$  各自相互独立地选自 H; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基; 直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基, 其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链还可以被氧间隔; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基, 其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔; 其中  $R^3$  和  $R^5$  各自相互独立地优选选自直链或支化  $C_1$ -至  $C_4$ -烷氧基, 特别是甲氧基、异丙氧基和叔丁氧基, 和直链或支化  $C_1$ -至  $C_6$ -烷基, 特别是甲基、异丙基和叔丁基,

$R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  各自相互独立地选自 H; OH; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基; 直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基, 其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基, 其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可被氧间隔; 其中  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  优选选自 H 和 OH, 而且其中基团  $R^2$  至  $R^6$  中的一个也可以代表支化或非支化  $C_{1-20}$ -烷氧基或支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基, 其通过 Si 原子键合至低聚-或聚硅氧烷链, 其又包含一种或多种式 I 化合物。

22. 权利要求 19 至 21 至少一项的式 Ia 化合物, 其特征在于,  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  中的至少一个基团代表 OH。

23. 权利要求 18 至 22 至少一项的式 I 或 Ia 化合物, 其特征在于,

$R^1$  代表支化或非支化  $C_{7-30}$ -烷基或  $C_{6-30}$ -羟基烷基。

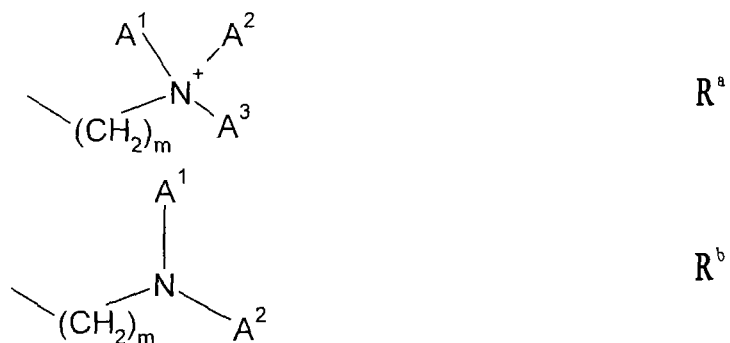
24. 权利要求 19 至 23 至少一项的式 Ia 化合物, 其特征在于,

$R^4$  代表支化或非支化  $C_{1-20}$ -烷氧基或者支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基, 其通过 Si 原子键合至低聚-或聚硅氧烷链, 其包含一种或多种式 I 的化合物, 其中  $R^4$  优选代表丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或特别是烯丙氧基间隔基, 其中硅原子优选键合至间隔基双键的 1-C 或 2-C。

25. 权利要求 18 至 24 至少一项的式 I 或 Ia 化合物, 其特征在于, X 代表  $-C(=O)Z^2-R^1$ , 其中两个基团  $-Z^2-R^1$  是相同的, 并且  $R^2$  至  $R^6$  各自相互独立地优选代表 H、羟基或甲氧基。

26. 权利要求 18 至 25 至少一项的式 I 或 Ia 化合物, 其特征在于, 所述至少一种化合物选自 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3,4,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯基丙酸、3,4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯、2-氰基-3,3-二苯基丙酸 2-乙基己基酯以及低聚-和聚硅氧烷, 其包括苯甲基丙二酸衍生物或苯基丙酸衍生物, 例如优选对苯甲基丙二酸二乙基酯, 通过丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或烯丙氧基间隔基键合。

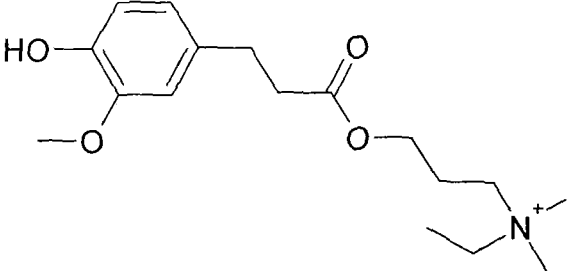
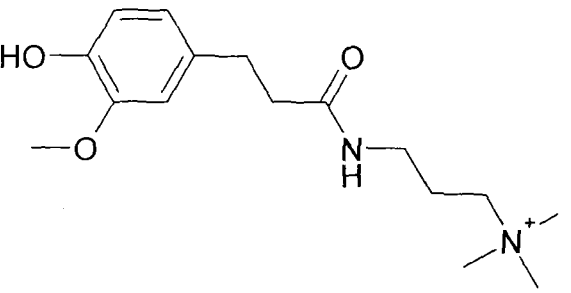
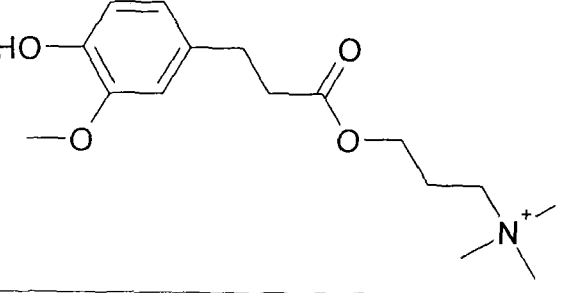
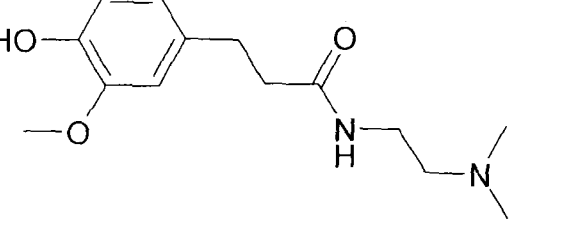
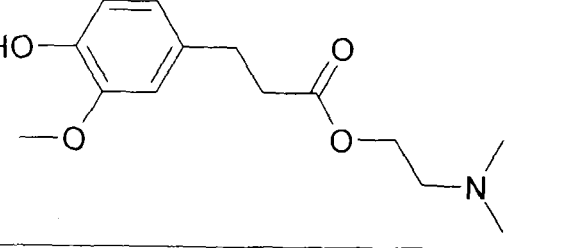
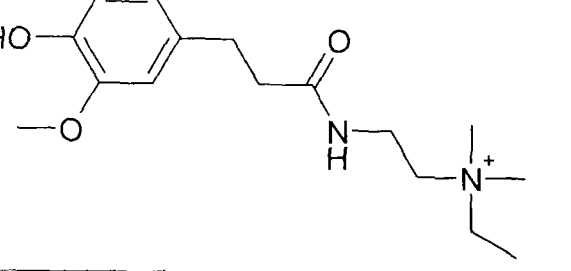
27. 权利要求 18 至 26 至少一项的式 I 或 Ia 化合物, 其特征在于,  $Z^2$  代表 NH, 而且  $R^1$  代表基团  $R^a$  或  $R^b$

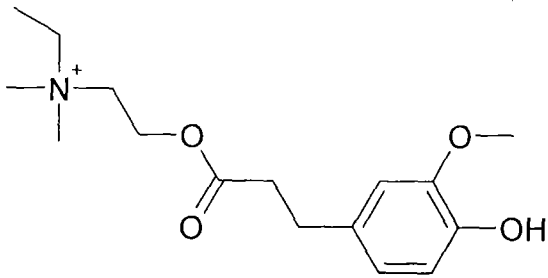
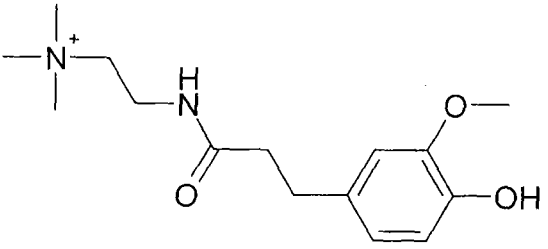
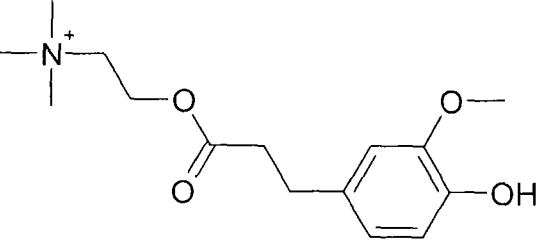
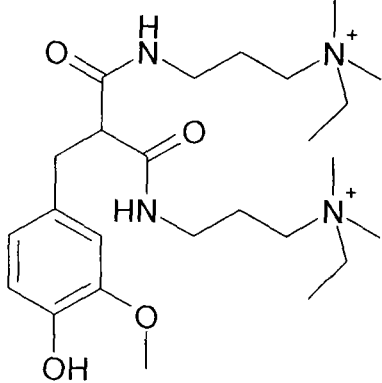
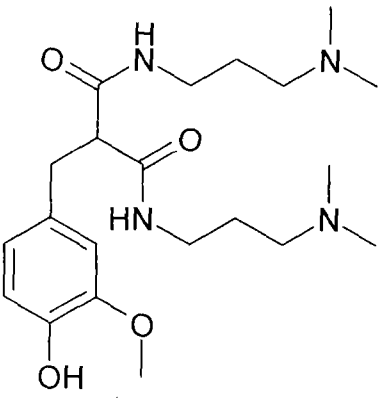


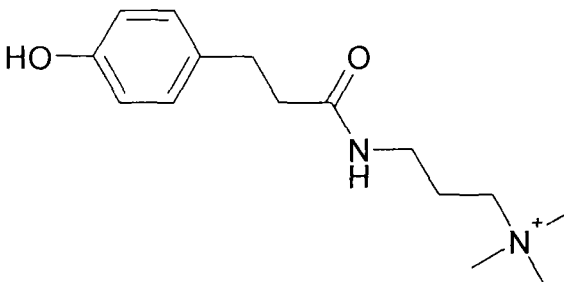
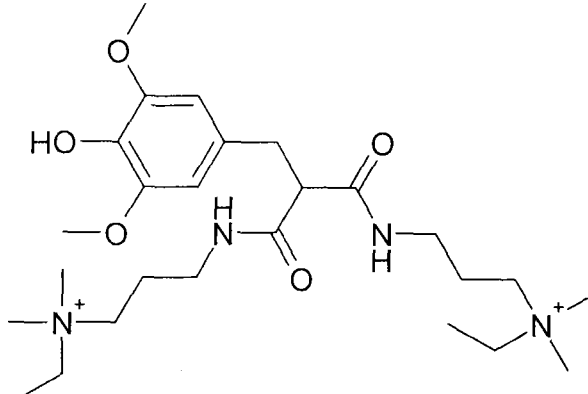
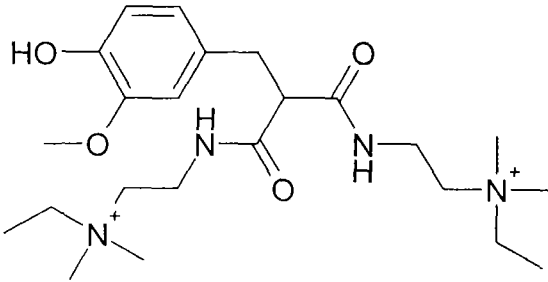
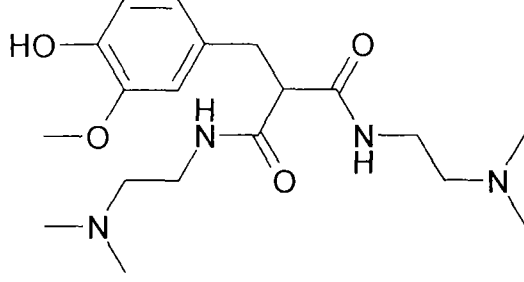
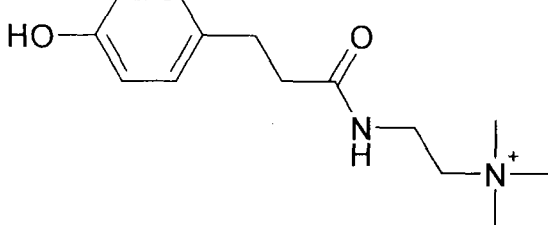
其中  $m$  代表从 1 至 3 范围内的整数, 而且  $A^1$ - $A^3$  各自相互独立地代表基团  $-(CH_2)_o(O)_pH$ , 其中  $o$  代表 1、2 或 3, 且  $p$  代表 0 或 1。

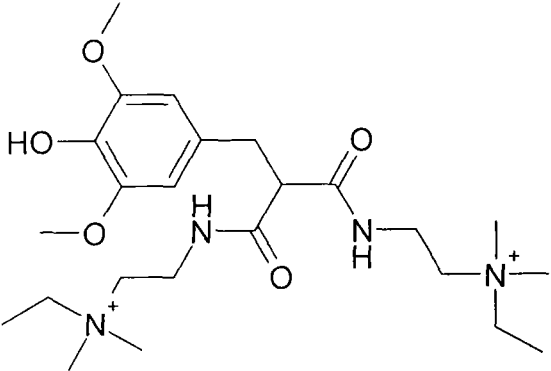
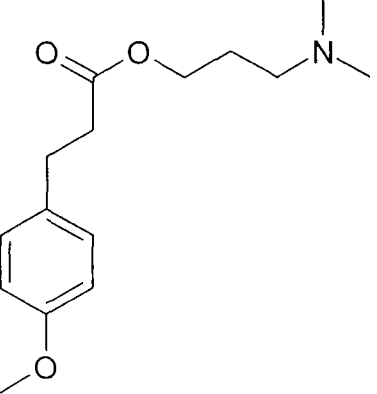
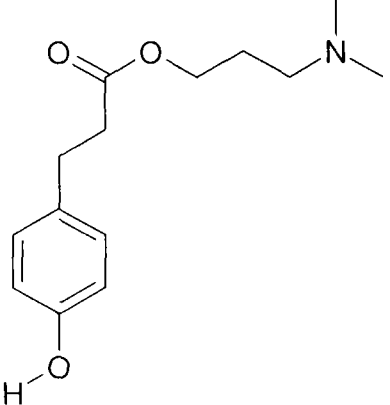
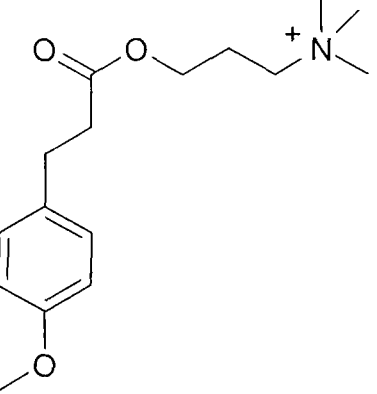
28. 权利要求 27 的化合物, 其特征在于, 所述化合物选自化合物 Ib 至 Iah 及其盐, 特别是其氯化物,

|  |     |
|--|-----|
|  | Iah |
|  | Ib  |
|  | Ic  |

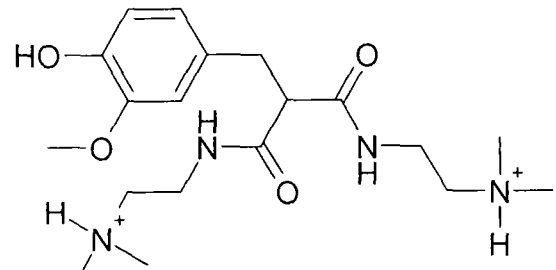
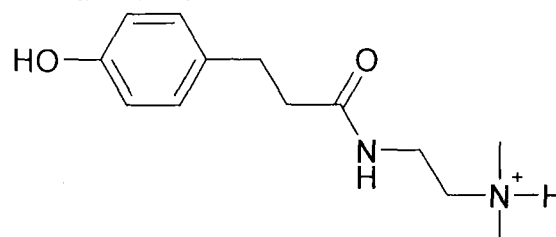
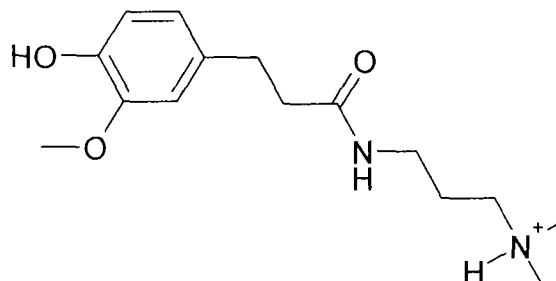
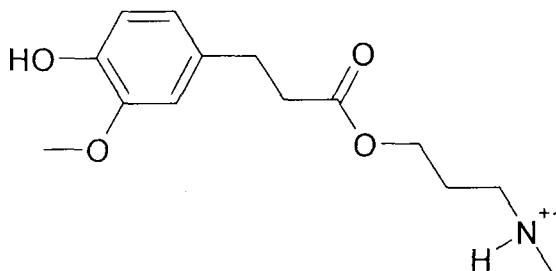
|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Id |
|    | Ie |
|   | If |
|  | Ig |
|  | Ih |
|  | Ij |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Ik |
|    | Im |
|   | In |
|  | Io |
|  | Ip |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Iq |
|    | Ir |
|   | Is |
|  | It |
|  | Iu |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Iv |
|   | Iw |
|  | Ix |
|  | Iy |

|  |     |
|--|-----|
|  | Iz  |
|  | Iaa |
|  | Iab |
|  | Iac |

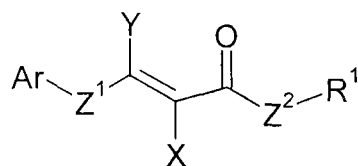
|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | Iad |
|    | Iae |
|   | Iaf |
|  | Iag |

29. 组合物，它包含至少一种适于美容或皮肤用组合物、食品或食品增补剂或家用产品的载体以及至少一种化合物，所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的 UV 吸收，但是在使用条件下是反应性的并形成 UV-A 或 UV-B 保护。

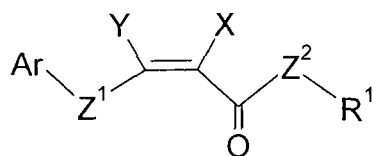
30. 权利要求 29 的组合物，其特征在于，所述化合物选自包含权利要求 5 或 6 和 9 至 17 至少一项的基团的式 I 或 Ia 化合物。

31. 权利要求 30 的组合物，其特征在于，该组合物包含至少一种

## 式 I ena 或 I enb 化合物



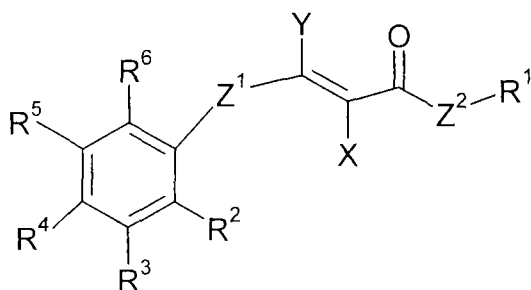
I ena



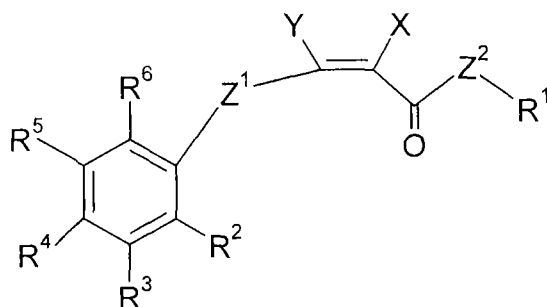
I enb

其中基团 Ar、X、Y、Z<sup>1</sup>和 Z<sup>2</sup>和 R<sup>1</sup>各自相互独立并且独立于式 I 化合物的基团，具有权利要求 5 中表明的含义。

32. 权利要求 31 的组合物，其特征在于，该组合物包含至少一种式 Ia ena 或 Ia enb 化合物



Ia ena



Ia enb

其中基团 X、Y、Z<sup>1</sup>和 Z<sup>2</sup>和 R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup>各自相互独立并且独立于式 Ia 化合物的基团，具有权利要求 6 中表明的含义。

33. 权利要求 31 或 32 的组合物, 其特征在于, 在所述至少一种式 I 化合物和所述至少一种式 I ena 或 I enb 化合物或所述至少一种式 Ia 化合物和所述至少一种式 Ia ena 或 Ia enb 化合物中, 所述基团 X、Y、Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 和 R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup> 是相同的。

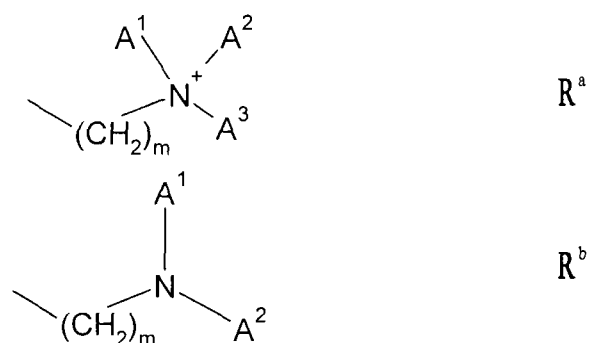
34. 权利要求 32 和 33 至少一项的组合物, 其特征在于, 所述至少一种式 Ia ena 或 Ia enb 化合物是选自下列的化合物: 4-羟基苯基丙酸、4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、3,4,5-三甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基肉桂酸 2-乙基己基酯、3,4-二羟基肉桂酸、3,4-二羟基肉桂酸苯乙基酯、2-氰基-3-苯基肉桂酸 2-乙基己基酯以及低聚-和聚硅氧烷, 其包含苯亚甲基丙二酸衍生物或肉桂酸衍生物, 例如优选对苯亚甲基丙二酸二乙基酯, 通过丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或烯丙氧基间隔基键合。

35. 权利要求 29 至 34 至少一项的组合物, 其特征在于, 所述组合物包括一种或多种化合物, 所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域中不表现明显的 UV 吸收, 但是在使用条件下是反应性的并且在 0.01 至 20 重量% 的用量下、优选在 0.1 至 10 重量% 的用量下形成 UV-A 或 UV-B 保护。

36. 前述权利要求至少一项的组合物, 用于保护体细胞抗氧化应激, 特别是减少皮肤老化, 其特征在于, 所述组合物优选包括一种或多种其它抗氧化剂和/或维生素, 优选选自维生素 A 棕榈酸酯、视黄醇、维生素 C 及其衍生物、DL- $\alpha$ -生育酚、维生素 E 醋酸酯、烟酸、泛酸

和生物素。

37. 权利要求 29 至 35 至少一项的组合物, 其特征在于, 它是护发组合物, 并且该组合物包含至少一种含有权利要求 5 的基团的式 I 化合物, 其中  $R^1$  代表基团  $R^a$  或  $R^b$

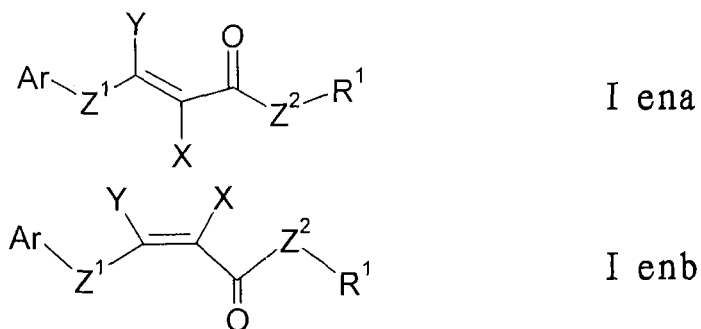


其中  $m$  代表从 1 至 3 范围内的整数, 并且  $A^1$ - $A^3$  各自相互独立地代表基团  $-(\text{CH}_2)_o(\text{O})_p\text{H}$ , 其中  $o$  代表 1、2 或 3, 且  $p$  代表 0 或 1, 而且所述至少一种式 I 化合物优选是选自权利要求 24 的化合物 Ia<sub>h</sub> 或 Ib 和 Iv 的化合物。

38. 前述权利要求至少一项的组合物, 其特征在于, 该组合物包含至少一种自行变黑剂, 其中所述至少一种自行变黑剂优选选自丙糖或丁糖, 并且至少一种自行变黑剂特别优选是二羟基丙酮。

39. 制备组合物的方法, 其特征在于, 将化合物与载体混合, 所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的 UV 吸收, 但是在使用条件下是反应性的并形成 UV-A 或 UV-B 保护, 所述载体适于美容或皮肤或适用于食品或适用于家用产品。

40. 制备权利要求 5 的式 I 化合物的方法, 其特征在于, 将至少一种式 I ena 或 I enb 化合物氢化



其中基团 Ar、X、Y、Z<sup>1</sup>和 Z<sup>2</sup>以及 R<sup>1</sup>相应于所需式 I 的那些基团。

41. 权利要求 40 的方法，其特征在于，使用金属催化剂，优选是在碳载体上的钯或铂。

## 紫外线保护

本发明涉及化合物在使用期间形成 UV-A 或 UV-B 保护的用途，所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的 UV 吸收，但是在使用条件下具有反应性；本发明还涉及相应的新型化合物和组合物；并涉及制备化合物和组合物的方法。

本发明化合物的一种应用领域是例如化妆品。护理化妆品的目的是尽可能获得年轻皮肤效果。原则上，实现该目标有多种方法。例如，可以通过施粉或面霜来补偿存在的皮肤损伤，例如不规则色素淀积或起皱纹。另一种方法是保护皮肤以防导致永久性损伤从而导致皮肤老化的环境影响。因此，该想法是以预防性方式干预，从而延迟老化过程。该实例是紫外线滤除剂，其由于吸收某些波长范围，阻止或至少降低皮肤损伤。尽管在紫外线滤除剂情况下，皮肤滤除了损伤作用、紫外线辐射，另一种途径包括尝试支持皮肤的自然防护或抗损伤作用修复机理。最后，另一种方法包括对皮肤减弱的抗随着年龄增长的有害影响的防护功能进行补偿，通过外部提供能够代替该减弱防护或修补功能的物质。例如，该皮肤能够清除由于外部或内部应激因素而产生的自由基。该性能随年龄增长而减弱，导致随年龄增长，老化过程加速。

现代社会，人们把皮肤某种程度的晒黑视为吸引人，并作为活力和运动精神的表现。除了需要的这种太阳对皮肤的作用，存在不希望有的很多副作用，例如晒伤或过早皮肤老化和起皱纹。这里特别重要的是从 280 至 400nm 的波长范围。该范围覆盖波长在 280 和 320nm 之间的 UV-B 射线，其在形成日照红斑中起关键性作用，还覆盖波长在

320 至 400nm 之间的 UV-A 射线，其晒黑皮肤，并且令其老化，有助于引发红斑反应，或可以加剧某些人中反应，乃至引发光毒性或光变应性和刺激性反应。

皮肤损伤不只是由日光引起的，还由其它外部影响因素（例如冷或热）引起。此外，皮肤经历自然老化，起皱纹并且皮肤弹性降低。

化妆品制备中的又一个困难是要掺入化妆品组合物的活性成分经常是不稳定的，并可以在组合物中受到破坏。例如，由于与大气氧反应或由于吸收紫外线射线，可以导致所述破坏。用这种方法破坏的分子例如可以通过其结构变化，改变其颜色和/或损失其活性。

这特别适用于常规的紫外线滤除剂。然而，近来市场上日益出现所谓光稳定紫外线滤除剂，例如得自 BASF 的 Uvinul® A Plus，其储存时是基本上稳定的。

此外，一种明显的倾向是不仅提供典型的防晒，并且提供具有紫外线保护的日间护理产品。背景是上述由于紫外线辐射促进皮肤老化。

然而，对于皮肤中的维生素 D 合成来说，特别有必要的是一定量的紫外线辐射到达皮肤。在低紫外线强度的时候，例如在冬季，这并不是总能得到保证。上述具有紫外线保护作用的护理产品进一步降低到达皮肤的紫外线剂量。

因此，合乎需要的是，如果 - 特别对于日间护理产品 - 可以提供紫外线保护，其允许低紫外线剂量通过，但是降低其有害影响并在较高辐射剂量下活化其自身。

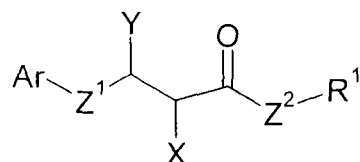
因此，本发明的目的是提供一种组合物，其在需要时具有抗紫外

线的保护作用 and/或发挥抗体细胞上的氧化应激的保护作用和/或抗皮肤过早老化。

因此，本发明首先涉及化合物在使用期间形成 UV-A 或 UV-B 保护的用途，所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的 UV 吸收，但是在使用条件下具有反应性。

已经发现，可以通过多种机理产生紫外线保护作用。从而，在使用条件下，优选的化合物与反应性物种例如特别是自由基反应，从而形成提供 UV-A 或 UV-B 保护的产品。根据本发明优选采用的另一类化合物在皮肤酶的使用条件下反应，从而形成提供 UV-A 或 UV-B 保护的产品。根据本发明优选采用的另一类化合物在使用条件下由于热量提供而分解，从而形成提供 UV-A 或 UV-B 保护的产品。

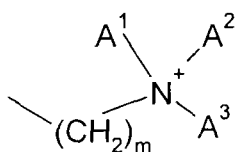
根据本发明特别优选使用式 I 的化合物或式 I 化合物的盐



其中

Ar 代表具有 6 至 18 个 C 原子的未取代的或单或多取代的芳环或稠环系，其至少一个环具有芳香性并且其中每个环的一个或两个 CH 基团可以被 C=O、N、O 或 S 替代，此外，稠环系中的一个或两个 CH<sub>2</sub> 基团可以被 C=O 或 C=CH<sub>2</sub> 替代，

R<sup>1</sup> 代表 H 或支化或非支化的 C<sub>1-30</sub>-烷基或 C<sub>1-30</sub>-羟烷基或基团 R<sup>a</sup> 或 R<sup>b</sup>



R<sup>a</sup>



其中  $m$  代表从 1 至 30 范围内的整数, 而且  $A^1$ - $A^3$  各自相互独立地代表苄基或  $-(CH_2O)_n(CH_2)_o(O)_pH$  基团, 其中  $m$  和  $o$  各自相互独立地代表从 0 至 30 范围内的整数, 且  $p$  代表 0 或 1,

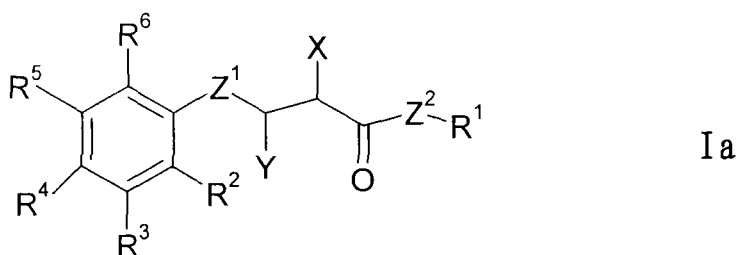
$X$  代表选自  $-H$ 、 $-CN$ 、 $-C(=O)-R^1$  和  $-C(=O)-Z^2-R^1$  的基团,

$Y$  代表  $H$  或  $Ar$ ,

$Z^1$  和  $Z^2$  各自相互独立地代表  $O$ 、 $S$ 、 $CR^7R^8$ 、 $NR^7$  或单键,

$R^7$  和  $R^8$  各自相互独立地选自  $H$ ;  $OH$ ; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基; 直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基, 其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基, 其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子, 此外所述烷基链也可以被氧间隔。

根据本发明特别优选使用式 Ia 的化合物或式 Ia 化合物的盐



其中

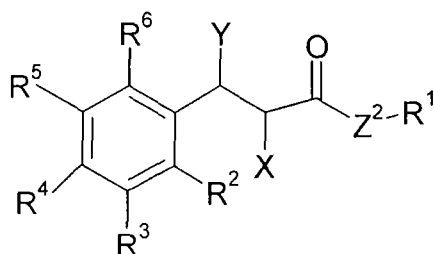
$R^1$ 、 $R^7$  和  $R^8$ 、 $Z^1$  和  $Z^2$ 、 $X$  和  $Y$  具有权利要求 5 中给出的含义,

$R^2$  至  $R^6$  各自相互独立地选自  $H$ ;  $OH$ ; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基; 直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基; 直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基, 其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子,

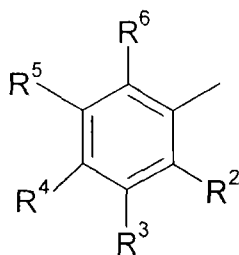
此外所述烷基链也可以被氧间隔；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基(一个或多个)可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔，

其中基团  $R^2$  至  $R^6$  中一个也可以代表支化或非支化的  $C_{1-20}$ -烷氧基或支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基，其通过 Si 原子键合至低聚硅氧烷或聚硅氧烷链。

本发明一个特别优选的实施方式中，式 Ia 化合物中  $Z^1$  代表单键。在这种情况下，式 Ia 简化为



此外，根据本发明，可以进一步特别优选



= Ar

可以在这里用于本发明盐的平衡离子是对于相应的应用来说可以接受的所有阴离子。强酸的盐在这里是有利的。根据本发明，特别优选的盐是氯化物或溴化物。

根据本发明，描述的化合物可以作为活性成分用于局部施用或用于制备化妆或皮肤用组合物或用于制备家用产品。描述的化合物可以用于产品保护。用于该应用，产品保护特别是指氧化敏感配方成分，

例如有机或无机染料、抗氧化剂、维生素、香水成分、油成分或基体成分、例如乳化剂、增稠剂、成膜剂和表面活性剂的保护。

本发明特别优选涉及使用至少一种式 I 或 Ia 化合物作为紫外线滤除剂前体，其可以用紫外线辐射和/或反应性氧物种（例如氧自由基）活化。本发明还涉及化合物用于制备化妆或皮肤用组合物或食品或食品增补剂或用于制备家用产品的用途。

本发明进一步涉及式 I 或 Ia 的新型化合物。

在这里优选使用式 I 或 Ia 的化合物，其中  $R^3$  和  $R^5$  各自相互独立地选自 H；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基；直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基，其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链还可以被氧间隔；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基（一个或多个）可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔；其中  $R^3$  和  $R^5$  各自相互独立地优选选自直链或支化  $C_1$ -至  $C_4$ -烷氧基，特别是甲氧基、异丙氧基和叔丁氧基，直链或支化  $C_1$ -至  $C_6$ -烷基，特别是甲基、异丙基和叔丁基，和

$R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  各自相互独立地选自 H；OH；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷氧基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -烷基；直链或支化  $C_3$ -至  $C_{20}$ -烯基；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟烷基，其中所述羟基可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也可以被氧间隔；直链或支化  $C_1$ -至  $C_{20}$ -羟基烷氧基，其中所述羟基（一个或多个）可以键合至所述链的伯或仲碳原子，此外所述烷基链也被氧间隔，其中  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  优选选自 H 和 OH，

而且其中基团  $R^2$  至  $R^6$  中的一个也可以代表支化或非支化  $C_{1-20}$ -烷氧基或支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基，其通过 Si 原子键合至低聚硅氧烷或聚硅氧烷链，其又包含一种或多种式 I 化合物。

本发明的一个变型中，特别优选使用至少一种式 I 化合物，其特征在于，基团  $R^2$ 、 $R^4$  和  $R^6$  中至少一个代表 OH。这些化合物表现出特别显著的抗氧化性能。

本发明另一个变型中，特别优选使用至少一种式 I 化合物，其特征在于，基团  $R^3$  和  $R^5$  中至少一个代表叔丁基。这些化合物表现出特别显著的抗氧化性能。

此外，根据本发明，可以优选使用至少一种式 I 或 Ia 化合物，其包含长链烃基，特别是支化长链烃基。这些化合物通常特别容易与载体混溶，例如特别是油剂，并且因此可以特别容易用于配方。本发明该变型中，特别优选  $R^1$  代表支化或非支化  $C_{7-30}$ -烷基或  $C_{6-30}$ -羟烷基。

本发明又一个变型中，可以优选使用式 I 或 Ia 化合物，其特征在于， $R^4$  代表支化或非支化  $C_{1-20}$ -烷氧基或支化或非支化  $C_{2-20}$ -烯氧基间隔基，其通过 Si 原子键合至低聚硅氧烷或聚硅氧烷链，其包含一种或多种式 I 的化合物，其中  $R^4$  优选代表丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或特别是烯丙氧基间隔基，其中硅原子优选键合至间隔基双键的 1-C 或 2-C。

此外，根据本发明，可以优选使用至少一种式 I 化合物，其中 X 代表  $-C(=O)-Z^2-R^1$ ，其中两个基团  $-Z^2-R^1$  是相同的，并且  $R^2$  至  $R^6$  各自相互独立地优选代表 H、羟基或甲氧基。

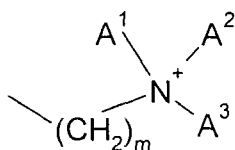
特别优选在这里使用至少一种式 I 化合物，其选自 4-羟苯基丙酸、4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3,4,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-羟基-3-

甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯基丙酸、3,4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯、2-氰基-3,3-二苯基丙酸 2-乙基己基酯以及低聚硅氧烷和聚硅氧烷,其包含苯甲基丙二酸衍生物或苯基丙酸衍生物,例如优选对苯甲基丙二酸二乙基酯,通过丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或烯丙氧基间隔基键合。

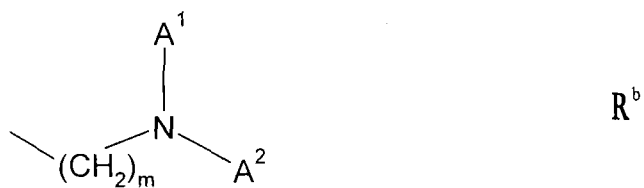
在这里特别优选的是,如下化合物不按照本发明使用:4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基丙酸乙基酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苯基丙酸甲基酯、4-羟基-3-叔丁基苯基丙酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-叔丁基苯基丙酸乙基酯、4-羟基-3-叔丁基苯基丙酸甲基酯、4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸乙基酯、4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸甲基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸乙基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸甲基酯、4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苯甲基丙二酸二乙基酯、4-羟基-3,5-二-叔丁基苯甲基丙二酸二甲基酯。

根据本发明,此外优选使用至少一种式 I 化合物,其中  $Z^1$  代表 NH, X 代表  $-C(=O)-Z^2-R^1$ , 其中两个基团  $-Z^2-R^1$  是相同的,并且  $R^2$  至  $R^6$  各自相互独立地优选代表 H、羟基或甲氧基。

此外,优选使用式 I 化合物,其中  $Z^1$  代表 NH,  $R^1$  代表基团  $R^a$  或  $R^b$

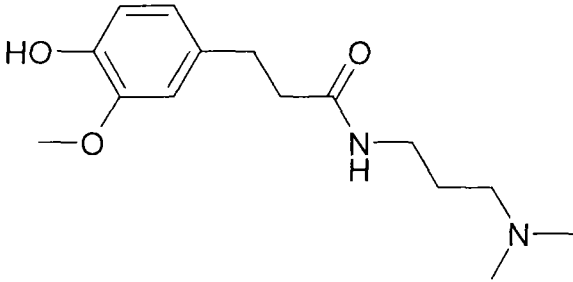
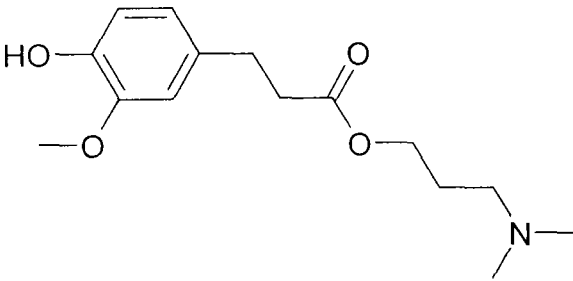
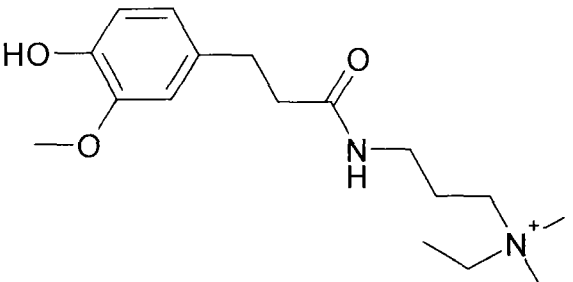
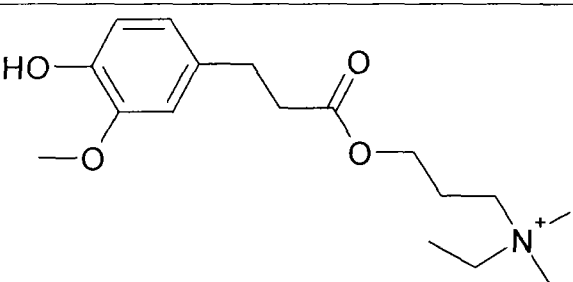


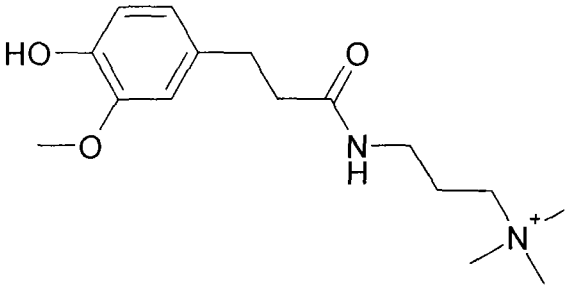
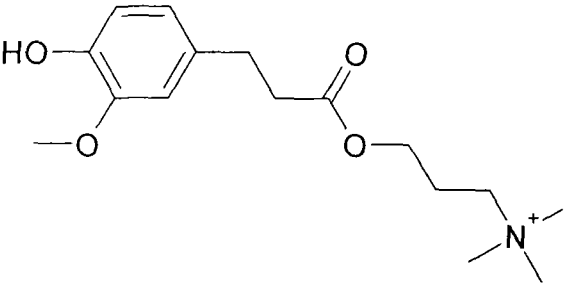
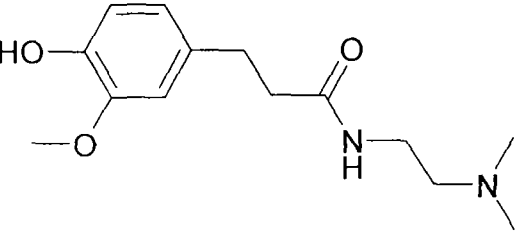
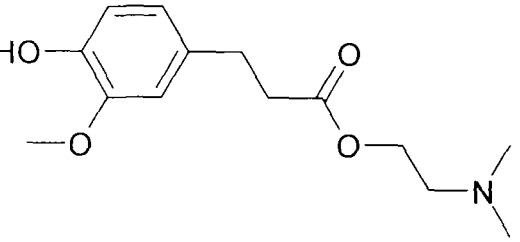
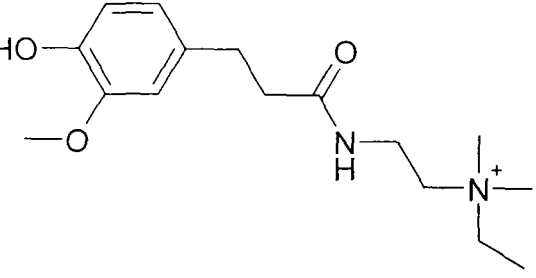
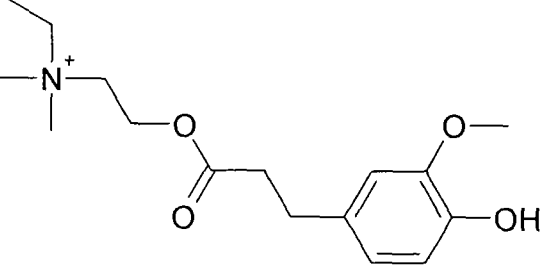
$R^a$

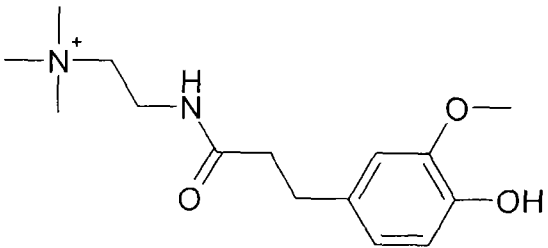
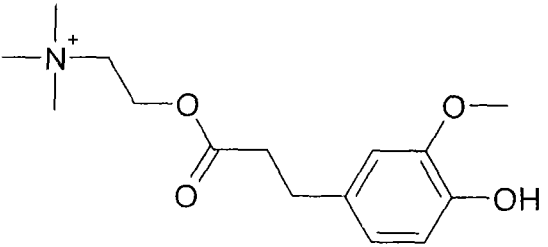
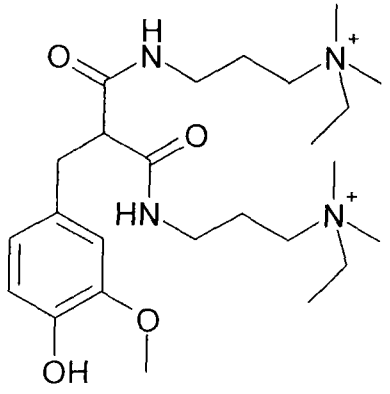
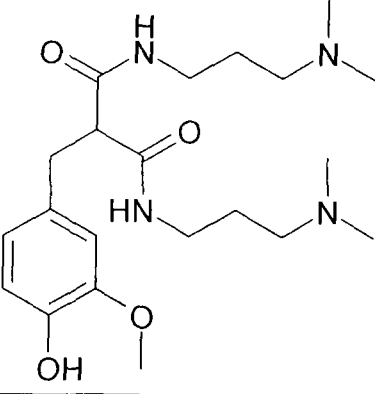
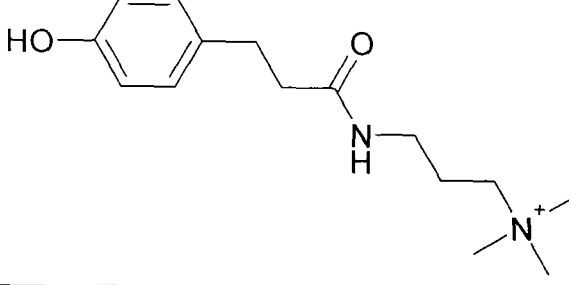


其中  $m$  代表从 1 至 3 范围内的整数, 而且  $A^1-A^3$  各自相互独立地代表基团  $-(CH_2)_o(O)_pH$ , 其中  $o$  代表 1、2 或 3, 且  $p$  代表 0 或 1。

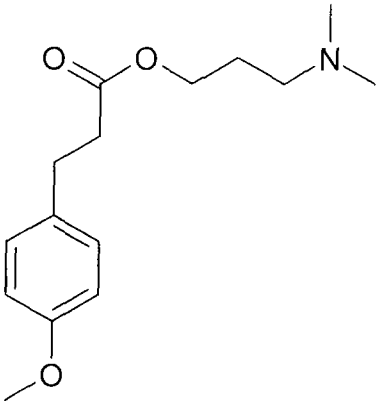
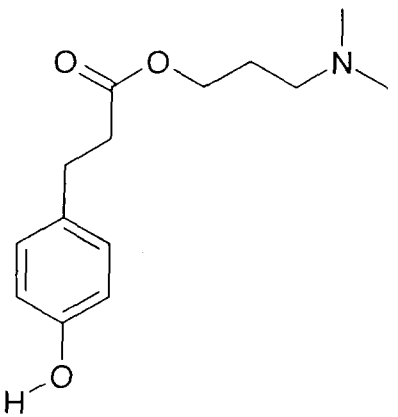
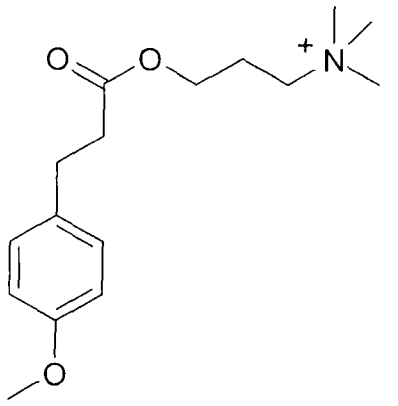
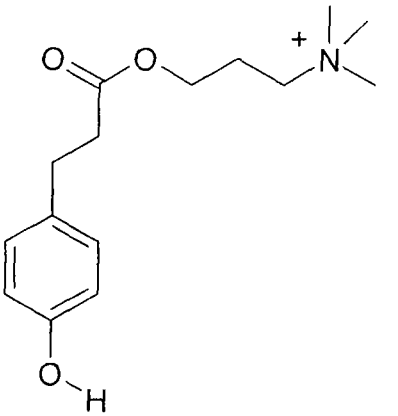
此外, 本发明特别优选使用选自化合物 Ib 至 Iah 的化合物及其盐, 特别是其氯化物,

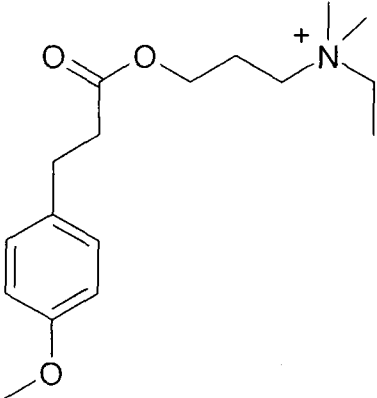
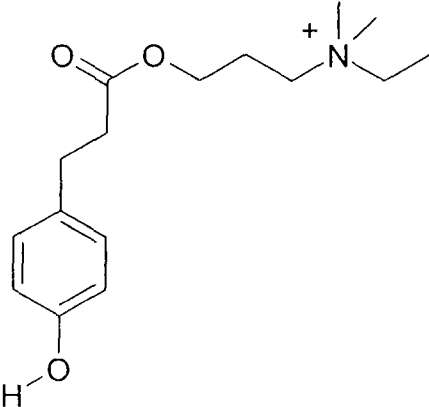
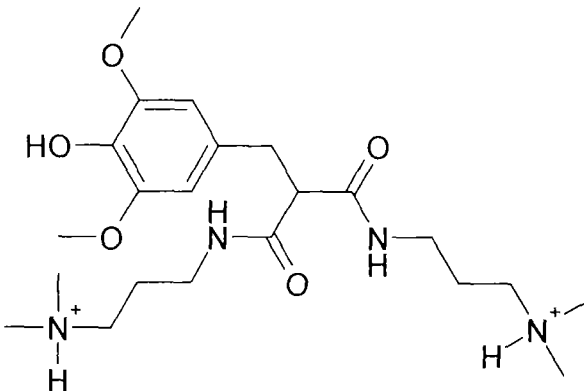
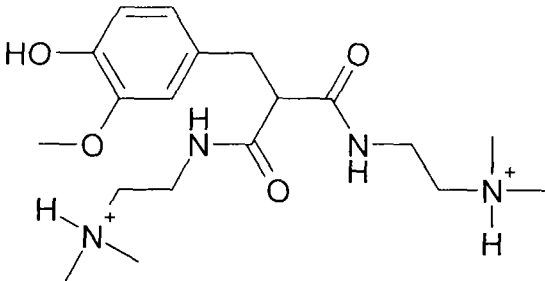
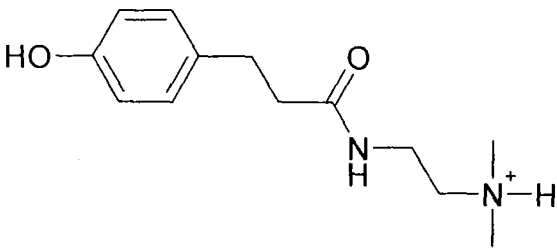
|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|   | Iah |
|  | Ib  |
|  | Ic  |
|  | Id  |

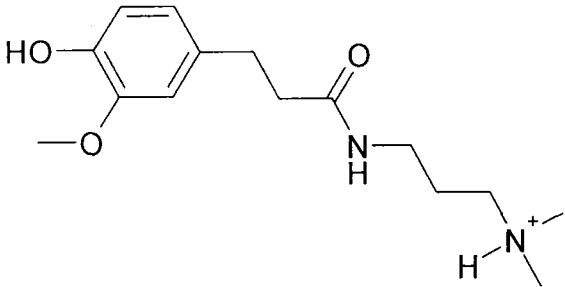
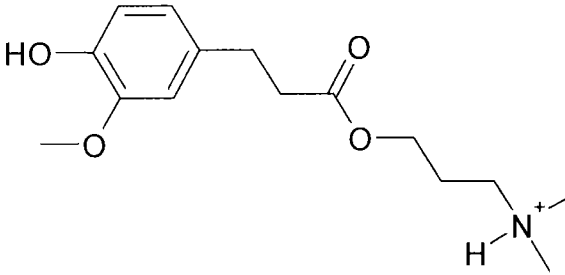
|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Ie |
|    | If |
|   | Ig |
|  | Ih |
|  | Ij |
|  | Ik |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Im |
|    | In |
|   | Io |
|  | Ip |
|  | Iq |

|  |    |
|--|----|
|  | Ir |
|  | Is |
|  | It |
|  | Iu |
|  | Iv |

|                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----|
|    | Iw |
|   | Ix |
|  | Iy |
|  | Iz |

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | Iaa |
|   | Iab |
|  | Iac |
|  | Iad |
|  | Iae |

|                                                                                    |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|
|  | Ia f |
|  | Ia g |

此外，本发明涉及包含至少一种式 I 化合物的组合物。该组合物通常是可以局部施用的组合物，例如化妆或皮肤用配方，或食品或食品增补剂或家用产品。在这种情况下，组合物包含化妆或皮肤上适用的、适用于食品的或适用于家用产品的载体，并且根据需要的性能曲线，任选地包含其它合适的成分。

本发明的化合物或本发明的化合物用途或本发明的组合物的优点特别可以是下列：

— 如有必要，例如在强烈紫外线辐射情况下，紫外线吸收作用（它在活化、特别是紫外线照射时出现）可以增加包含它们的组合物的紫外线保护作用，

— 优选的式 I 化合物适合作为组合物中的油成分，

— 优选的式 I 化合物适于改善配方性能，例如组合物的肤感，

— 优选的式 I 化合物表现出良好的溶解性和溶剂性能，优选例如作为用于结晶组分的溶剂，

— 优选的一组本发明化合物也可以导致皮肤晒黑或改善皮肤晒黑物质（例如二羟基丙酮）的作用，

— 皮肤耐受性良好，

— 特别是在式 I 的铵化合物的情况下，对角质化纤维，例如特别

是毛发的吸附性能优异，

— 在优选的化合物的情况下，抗氧化作用，抵抗例如通过紫外线或散热过程（例如烟熏）引发的自由基，例如，抵抗超氧自由基阴离子或 NO 自由基，或抵抗反应性氧物种，例如抵抗单线态氧和过氧化物，

— 优选的式 I 化合物适于产生或促进光保护因子，例如 LSF, SPF, PPD 或 IPD，或自由基保护因子，

— 对化妆品、药物，特别是皮肤产品或家用产品或食品和食品添加剂，特别是包含染料、黏稠物质或有气味物质的产品的稳定作用，

— 对颜料和表面涂层的产品稳定作用，

— 对可自氧化的聚乙二醇 (PEG) 或聚丙三醇 (PG) 衍生物的稳定作用，例如特别是含 PEG 或 PG 的乳化剂，如本申请中下文所述的，或降低可自氧化的聚乙二醇 (PEG) 或聚丙三醇 (PG) 衍生物的降解产物的损伤作用，

— 对特别是在化妆品、药物，特别是皮肤产品或家用产品或食品和食品增补剂中的着色剂、稠性物质或有气味物质或抗氧化剂或维生素，和紫外线滤除剂以及含二氧化钛的颜料的稳定作用，

— 虽然大部分抗氧化剂与自由基反应后变为无效的，优选的式 I 化合物在该反应后表现出紫外线滤光作用，因此继续其保护作用，

— 具有抗氧化剂性能的本发明优选化合物还可以用于色素淀积控制，因为它们可以具有使皮肤区域发亮的作用。

此外已经发现，染料、稠性物质或有气味物质，或对于抗氧化剂或维生素，紫外线滤除剂以及含二氧化钛的颜料可以加速优选的式 I 化合物转化成为紫外线吸收剂氧化产物。

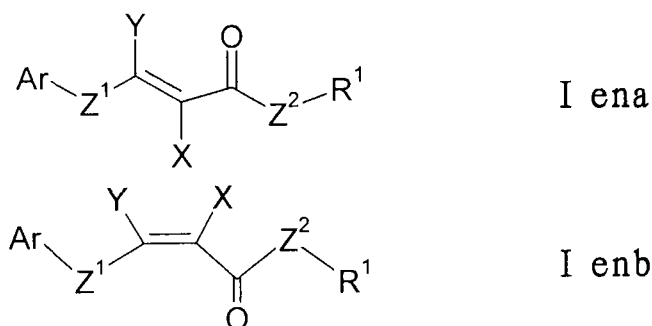
此外，这里描述的化合物中优选的化合物是无色的或仅微弱着色，因此没有导致组合物变色，或仅在微小程度上变色。

如上文已经指出的那样，本发明进一步涉及组合物，它们包含至

少一种适于化妆或皮肤用组合物或家用产品的载体和至少一种化合物，所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的紫外线吸收，但是在使用条件下是反应性并形成 UV-A 或 UV-B 保护。

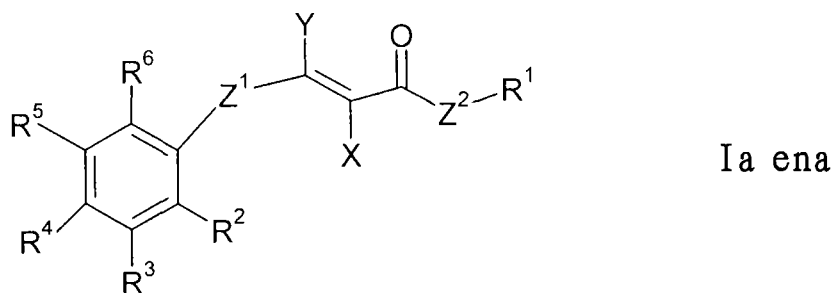
本文优选的组合物包含上文详细描述式 I 或 Ia 化合物。

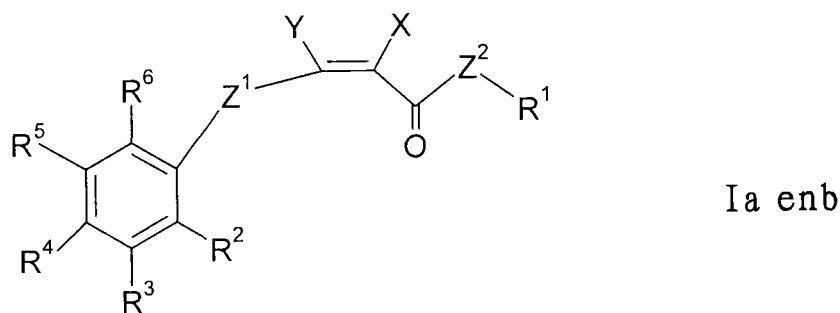
本发明特别优选的是，组合物包含至少一种式 I ena 或 I enb 化合物



其中基团 Ar、X、Y、Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 和 R<sup>1</sup>，各自相互独立地并且独立于式 I 化合物的基团，具有上文关于式 I 化合物所述的含义。

这里特别优选的是，组合物包含至少一种式 Ia ena 或 Ia enb 的化合物





其中基团 X、Y、Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 以及 R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup>，各自相互独立并且独立于式 Ia 化合物的基团，具有上文关于式 Ia 化合物所述的含义。

这里特别优选的是，所述至少一种式 I 化合物和所述至少一种式 I ena 或 I enb 化合物或所述至少一种式 Ia 化合物和所述至少一种式 Ia ena 或 Ia enb 化合物中的基团 X、Y、Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 和 R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup> 是相同的。在这种情况下，所述式 I 或 Ia 的化合物可以同时用作式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 化合物的紫外线吸收能力的储集物。换言之，使用式 I 或 Ia 化合物因此可以促进降低式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 紫外线滤除剂的浓度，或随后通过紫外线诱导氧化式 I 化合物形成式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 紫外线滤除剂，可以因此补偿很多式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 化合物由于光化学反应在 UV 辐射方面受到的性能损失，或如有必要（即在强烈紫外线辐射的情况下），随后由于紫外线诱导的式 I 或 Ia 化合物的氧化形成式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 的紫外线滤除剂增加包含它们的组合物的紫外线保护能力。使用的式 I 或 Ia 的化合物和式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 的化合物的混合比例取决于特定应用（例如紫外线引发的紫外线保护促进或补偿紫外线引发的作用损失）和式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 化合物的耐光性，其中浓度的调节绝对不会给本领域熟练技术人员带来任何困难。

特别优选的是，式 I ena 或 I enb 或 Ia ena 或 Ia enb 的至少一

种化合物选自 4-羟基肉桂酸、4-羟基肉桂酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3,5-二甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、3,4,5-三甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯、4-羟基-3-甲氧基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基苯亚甲基丙二酸二-2-乙基己基酯、3,4-二羟基肉桂酸 2-乙基己基酯、3,4-二羟基肉桂酸、3,4-二羟基肉桂酸苯乙基酯、2-氰基-3-苯基肉桂酸 2-乙基己基酯和低聚硅氧烷和聚硅氧烷，其包含苯亚甲基丙二酸衍生物或肉桂酸衍生物，例如优选对苯亚甲基丙二酸二乙基酯，通过丙氧基、异丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基或烯丙氧基间隔基键合。

这些本身在 UV-A 或 UV-B 区域中不表现明显 UV 吸收、但是在使用条件下是反应性的并形成 UV-A 或 UV-B 保护的化合物在本发明中通常的使用量为 0.01 至 20 重量%，优选 0.1 重量% 至 10 重量%，特别优选 1 至 8 重量%。取决于该组合物的预定作用，本领域熟练技术人员适当地选择用量绝对没有困难。

为了本发明化合物能够在皮肤上特别良好地作为自由基清除剂发挥正面作用，可能优选让本发明化合物渗入皮肤较深层。用于该目的可用几种方法。首先，本发明化合物可以具有合适的亲油性，以能够透过皮肤外层进入表皮层。作为另一种可能性，组合物中还可以提供相应转移剂，例如脂质体，其能够转移本发明化合物通过皮肤外层。最后，还可以系统转移本发明化合物。然后设计组合物，例如使得它适于口服。

通常，式 I 物质充当自由基清除剂。不仅通过日光外因地产生该类型自由基、并且在反应性物质例如臭氧、氮氧化物(例如香烟烟熏)或暴露至重金属(例如食品)的作用下。其它实例是缺氧，其堵塞细胞

色素氧化酶上游的电子流动，并导致形成超氧化物自由基阴离子；炎症，特别是与用白细胞的膜 NADPH 氧化酶形成超氧化物阴离子有关，还与形成(通过在铁(II)离子的存在下歧化反应)羟基自由基和其它反应性物种，其通常涉及吞噬现象；和脂质自氧化，其由通常由羟基自由基引发，并产生脂质烷氧基自由基和过氧化氢。

由于这些性能，本发明化合物和组合物通常适用于免疫防护，并用于保护 DNA 和 RNA。特别地，该化合物和组合物适用于保护 DNA 和 RNA 抗氧化侵蚀，抗自由基并抗辐射损伤，特别是抗紫外线辐射损伤。本发明化合物和组合物的另一个优点是细胞保护，特别是保护郎格罕氏细胞抗上述因素破坏。所有这些用途和本发明化合物制备可以相应使用的组合物的用途也清楚地是本发明主题。

特别地，本发明优选的化合物和组合物也适用于处理与角化中缺陷有关的皮肤疾病，其影响分化和细胞增殖，特别是用于处理寻常痤疮、粉刺性痤疮、多形痤疮、红斑痤疮、节结性痤疮、聚合性痤疮、老化引发的痤疮、作为副作用出现的痤疮，例如光照性痤疮，药物引发的痤疮或职业性痤疮，用于处理其它角化中缺陷，特别是鱼鳞病、鱼鳞病状态、达里埃氏病、角化病 palmoplantaris、粘膜白斑病、leukoplakiform 状态，皮肤和粘膜(口腔)(苔癣)疱疹，用于处理与角化中缺陷有关的其它皮肤疾病，其具有发炎和/或免疫变应性成分，特别是影响皮肤、粘膜和手指和脚趾甲的全部形式牛皮癣，牛皮癣患者风湿病和皮肤特应性，例如湿疹或呼吸特应性，或牙龈肥大，此外这些化合物可能用于与角化中缺陷无关的某些炎症，用于处理真皮或表皮的所有良性或恶性小瘤，其可以是病毒来源的，例如寻常疣、扁平疣、疣状表皮发育不良、口腔乳头瘤病、菜花样乳头状瘤病，和可能由紫外线辐射引起的小瘤，特别是基底细胞上皮瘤(epithelioma baso-cellulare)和棘状细胞上皮瘤，用于处理其它皮肤病，例如大疱性皮炎和影响胶原的疾病，用于处理某些眼睛疾病，特别是角膜疾病，

用于解决或抗击与衰老有关的光线引发皮肤老化，用于减少色素沉着和光化性角化病，并用于处理与正常老化或光线引发老化有关的所有疾病，用于保护或治愈由局部或全身施用皮质类甾醇所引起的表皮和/或真皮萎缩的伤口/疤痕，以及所有其它类型的皮肤萎缩，用于防止或处理伤口愈合中的缺陷，用于保护或消除由怀孕引起的伸展痕迹，或用于促进伤口愈合，用于抗击皮脂产生中的缺陷，例如痤疮或单纯性皮脂溢中的皮脂溢出过多，用于抗击或防止癌样状态或癌前状态，特别是前髓细胞性白血病，用于处理炎症疾病，例如关节炎，用于处理皮肤或身体其它区域的所有病毒引发的疾病，用于防止或处理脱发，用于处理具有免疫组分的皮肤疾病或身体其它区域的疾病，用于处理心血管疾病，例如动脉硬化或高血压，和非胰岛素依赖型糖尿病，用于处理由紫外线辐射引起的皮肤问题。

例如，利用 2,2-二苯基-1-苦基偕肟肼（DPPH）分析，可以证明式 I 化合物的抗氧化剂作用。2,2-二苯基-1-苦基偕肟肼是溶液中稳定的自由基。不成对电子在 515nm 产生强吸收波段，并且溶液具有暗紫色。在自由基清除剂的存在下，电子成对，吸收消失，并且计入吸收电子进行化学计量脱色。在光度计中测量吸收。通过测量使用的 2,2-二苯基-1-苦基偕肟肼有 50% 与自由基清除剂反应时的浓度，确定要测试物质的抗自由基性质。该浓度表示为  $EC_{50}$ ，该值应该被认为是指定测量条件下物质的性质。可以比较研究物质与标准物（例如生育酚）。在这里  $EC_{50}$  值是各自化合物清除自由基能力的度量。 $EC_{50}$  值越低，清除自由基的能力越高。用于本发明目的，如果  $EC_{50}$  值低于生育酚，使用“大或高清除自由基能力”这种表述。

抗氧化剂作用的另一个重要方面是获得该  $EC_{50}$  值的时间。以分钟测量的该时间给出  $T_{EC_{50}}$  值，其可以得出关于抗氧化剂清除自由基速率的结论。用于本发明目的，小于 60 分钟内获得该值的抗氧化剂被认为是迅速的，在 120 分钟以上之后才获得  $EC_{50}$  值的那些抗氧化剂被认为

是具有延迟的作用。

根据下列关系用上述量给出抗自由基效率(AE)(公开于 C. Sanchez-Moreno, J.A. Larrauri and F. Saura-Calixto in J. Sci. Food Agric. 1998, 76(2), 270-276):

$$AE = \frac{1}{EC_{50} T_{EC50}}$$

低 AE ( $\times 10^3$ ) 在至多约 10 的范围内, 中等 AE 在从 10 至 20 的范围内, 根据本发明高 AE 具有高于 20 的数值。

根据本发明特别优选将快速作用的抗氧化剂与那些具有缓慢或延时作用的抗氧化剂结合起来。快速作用抗氧化剂与延时抗氧化剂的典型重量比在从 10:1 至 1:10 的范围内, 优选在从 10:1 至 1:1 的范围内, 并且对于皮肤保护组合物特别优选在从 5:1 至 2:1 的范围内。然而, 其它根据本发明同样优选的组合物中, 出于作用优化目的, 可能优选的是, 延时抗氧化剂比快速作用抗氧化剂多。然后, 典型组合物快速作用抗氧化剂与延时抗氧化剂的重量比在从 1:1 至 1:10 的范围内, 优选在从 1:2 至 1:8 的范围内。

如果组合物包含一种或多种其它抗氧化剂, 本领域熟练技术人员完全容易选择适当地快速作用或延时的抗氧化剂, 因此可以进一步改善抗氧化应激或抗自由基效果的保护作用。

本发明一个优选实施方式中, 所述组合物是用于保护体细胞抗氧化应激的组合物, 特别是用于减少皮肤老化, 其特征在于, 除了一种或多种式 I 化合物之外, 它优选包含一种或多种其它抗氧化剂。

专业文献已知的多种检验物质可以用作抗氧化剂, 例如氨基酸(例如甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)和其衍生物, 咪唑(例如尿刊酸)

及其衍生物, 肽类例如 D, L-肌肽, D-肌肽, L-肌肽及其衍生物(例如鹅肌肽), 类胡萝卜素, 胡萝卜素(例如  $\alpha$ -胡萝卜素,  $\beta$ -胡萝卜素, 番茄红素)及其衍生物, 绿原酸及其衍生物, 硫辛酸及其衍生物(例如二氢硫辛酸), 硫金代葡萄糖、丙基硫氧嘧啶和其它硫醇(例如硫氧还蛋白、谷胱甘肽、半胱氨酸、胱氨酸、胱胺和糖基、N-乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰、油烯基、 $\gamma$ -亚油酰、胆甾醇基及其甘油基酯)及其盐, 二月桂基硫基二丙酸酯、二硬脂酰基硫基二丙酸酯、硫基二丙酸酯及其衍生物(酯、醚、肽、脂质、核苷酸、核苷和盐)、和极低允许剂量的磺基脲化合物(例如丁硫氨酸磺基脲、高半胱氨酸磺基脲、丁硫氨酸砒, 五、六和七硫茺磺基脲)(例如 pmol 至  $\mu\text{mol/kg}$ ), 和(金属)螯合剂, (例如  $\alpha$ -脂肪酸, 棕榈酸, 植酸, 乳铁蛋白),  $\alpha$ -羟基酸(例如柠檬酸、乳酸、苹果酸), 腐殖酸, 胆汁酸、胆汁提取物、胆红素、胆绿素、EDTA、EGTA 及其衍生物, 不饱和脂肪酸及其衍生物, 维生素 C 和衍生物(例如抗坏血酰棕榈酸酯、抗坏血酸基磷酸镁、抗坏血酸基乙酸酯)、生育酚和衍生物(例如维生素 E 乙酸酯)、维生素 A 和衍生物(例如维生素 A 棕榈酸酯), 和安息香树脂的苯甲酸松柏酯, 芸香亭酸及其衍生物, -糖  $\alpha$  基芸香苷、阿魏酸、呋喃亚甲基山梨醇、肌肽、丁基羟基甲苯、丁基羟基苯甲醚、去甲二氢愈创木酸、三羟基丁酰苯、槲皮酮、尿酸和其衍生物、甘露糖和其衍生物, 锌和其衍生物(例如  $\text{ZnO}$   $\text{ZnSO}_4$ ), 硒和其衍生物(例如硒蛋氨酸)、二苯乙烯和其衍生物(例如芪氧化物、反芪氧化物)。

抗氧化剂混合物同样适用于本发明化妆品组合物。已知和商业的混合物例如是混合物, 其包含作为活性成分的卵磷脂、L-(+)-棕榈酸抗坏血酸酯和柠檬酸(例如 Oxydex<sup>®</sup>AP)、天然生育酚、L-(+)-抗坏血酰棕榈酸酯、L-(+)-抗坏血酸和柠檬酸(例如 Oxydex<sup>®</sup>K LIQUID)、从天然源萃取的生育酚、L-(+)-抗坏血酰棕榈酸酯、L-(+)-抗坏血酸和柠檬酸(例如 Oxydex<sup>®</sup>L LIQUID)、DL- $\alpha$ -生育酚、L-(+)-抗坏血酰棕榈酸酯、柠檬酸和卵磷脂(例如 Oxydex<sup>®</sup> LM)或丁基羟基甲苯(BHT)、

L-(+)-抗坏血酰棕榈酸酯和柠檬酸(例如 Oxyhex<sup>®</sup> 2004)。具有本发明化合物的该组合物中通常使用的该类型抗氧化剂比例在从 1000:1 至 1:1000 的范围内,优选在从 100:1 至 1:100 的范围内。

本发明组合物可以包含维生素作为其它成分。本发明化妆品组合物优选包含维生素和维生素衍生物,选自维生素 A、维生素 A 丙酸酯、维生素 A 棕榈酸酯、维生素 A 醋酸酯、视黄醇、维生素 B、氯化硫胺盐酸盐(维生素 B<sub>1</sub>)、核黄素(维生素 B<sub>2</sub>)、烟酰胺、维生素 C(抗坏血酸)、维生素 D、麦角骨化醇(维生素 D<sub>2</sub>)、维生素 E、DL- $\alpha$ -生育酚、生育酚 E 乙酸酯、生育酚氢琥珀酸酯、维生素 K<sub>1</sub>、七叶苷(维生素 P 活性成分)、硫胺(维生素 B<sub>1</sub>)、烟酸(烟碱酸)、吡哆醇、吡哆醛、吡哆胺(维生素 B<sub>6</sub>)、泛酸、生物素、叶酸和钴维生素(维生素 B<sub>12</sub>),特别优选维生素 A 棕榈酸酯、视黄醇、维生素 C 和其衍生物、DL- $\alpha$ -生育酚、生育酚 E 乙酸酯、烟酸、泛酸和生物素。在这里使用通常的维生素与本发明化合物比例在从 1000:1 至 1:1000 的范围内,优选的量为 100:1 至 1:100。

已经发现在这里抗氧化剂例如  $\beta$ -胡萝卜素和生育酚可以加速转化本发明化合物成为紫外线过滤化合物。因此本申请进一步涉及抗氧化剂用于活化本发明化合物的用途。

根据本发明优选使用的本发明化合物通常在 UV-A 和/或 UV-B 区域中具有 - 辐照后 - 紫外线吸收。用于本发明的本发明化合物包括宽波段紫外线滤光体的前体,其可以单独使用或结合其它紫外线滤光体使用。其它本发明化合物同样优选是紫外线滤光体的前体,其在 UV-B 和 UV-A 射线之间的边界区中具有最大吸收。至于 UV-A II 滤光材料,它们因此优选增补商业上可用 UV-B 和 UV-A I 滤光材料的吸收光谱。

此外,优选的该类型化合物具有并入组合物的优点:

一直链或支化 C<sub>1</sub>-至 C<sub>20</sub>-烷氧基,特别是长链烷氧基官能例如乙基

己基氧基能够增加化合物的油溶性，

—有时候该类型化合物是油成分形式，并且可以容易掺入组合物，或可以作为其它配方组分的溶剂。

然而，同样本发明优选实施方式中，本发明组合物还可以包含本发明化合物，其在组合物基体中具有低溶解度或不可溶。在这种情况下，化合物优选以细分散的形式分散在化妆品组合物中。

除了本发明化合物之外，特别优选的本发明组合物还包含纯紫外线滤光剂。

使用特别优选作为 UV-A 滤光材料但是还用作 UV-B 滤光材料的二苯甲酰基甲烷衍生物时，或特别结合本发明化合物用作 UV-B 滤光材料的肉桂酸衍生物，出现其它优点：因为存在本发明化合物，紫外线敏感的二苯甲酰基甲烷衍生物和肉桂酸衍生物也是稳定的。本发明因此进一步涉及式 I 化合物用于稳定组合物中二苯甲酰基甲烷衍生物和/或肉桂酸衍生物的运用。

原则上，所有紫外线滤光剂适用于与本发明化合物结合。特别优选已经证明生理学可接受的紫外线滤光剂。对于 UV-A 和 UV-B 滤光材料，专业文献已知证实许多物质，例如

苯亚甲基樟脑衍生物，例如 3-(4'-甲基苯亚甲基)-d1 樟脑(例如 Eusolex® 6300)，3-苯亚甲基樟脑(例如 Mexoryl® SD)，N-[(2 和 4)-[(2-氧亚冰片-3-基)甲基]苯甲基]丙烯酸酯聚合物(例如 Mexoryl® SW)，N,N,N-三甲基-4-(2-氧亚冰片-3-基甲基)苯胺磺硫酸二甲酯(例如 Mexoryl® SK)或(2-氧亚冰片-3-基)甲苯-4-磺酸(例如 Mexoryl® SL)，

苯甲酰基或二苯甲酰基甲烷，例如 1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烷-1,3-二酮(例如 Eusolex® 9020)或 4-异丙基二苯甲酰基

甲烷(例如 Eusolex® 8020),

二苯甲酮, 例如 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮(例如 Eusolex® 4360) 或 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮-5-磺酸和其钠盐(例如 Uvinul® MS-40),

甲氧基肉桂酸酯, 例如甲氧基肉桂酸辛酯(例如 Eusolex® 2292), 4-甲氧基肉桂酸异戊酯, 例如异构体的混合物(例如 Neo Heliopan® E 1000),

水杨酸酯衍生物, 例如水杨酸 2-乙基己基酯(例如 Eusolex® 0S)、水杨酸 4-异丙基苯甲基酯(例如 Megasol®)或 3, 3, 5-三甲基环己基水杨酸酯(例如 Eusolex® HMS),

4-氨基苯甲酸和衍生物, 例如 4-氨基苯甲酸、4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-乙基己基酯(例如 Eusolex® 6007)、乙氧基化的 4-氨基苯甲酸乙基酯(例如 Uvinul® P25),

苯基苯并咪唑磺酸, 例如 2-苯基苯并咪唑-5-磺酸和其钾、钠和三乙醇胺盐(例如 Eusolex® 232), 2, 2-(1, 4-亚苯基)双苯并咪唑-4, 6-二磺酸和其盐(例如 Neoheliopan AP)或 2, 2-(1, 4-亚苯基)双苯并咪唑-6-磺酸;

和其它物质, 例如

— 2-氰基-3, 3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯(例如 Eusolex® OCR),

— 3, 3'-(1, 4-亚苯基二亚甲基)双(7, 7-二甲基-2-氧代二环[2. 2. 1]庚-1-基甲烷磺酸和其盐(例如 Mexoryl® SX)和

— 2, 4, 6-三苯胺基-(对羧-2'-乙基己基-1'-氧基)-1, 3, 5-三嗪(例如 Uvinul® T 150)

— 2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸己酯(例如 Uvinul®UVA Plus, BASF)。

列出的化合物只应当被认为是举例。当然还可以使用其它紫外线滤光材料。

这些有机紫外线滤光材料通常以 0.5 至 10 重量百分率掺入化妆品配方，优选 1-8 %。

其它合适的有机紫外线滤光材料是例如，

— 2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-甲基-3-(1,3,3,3-四甲基-1-(三甲基甲硅烷基氧基)二硅氧烷基)丙基)苯酚(例如 Silatrizole®)，

— 2-乙基己基 4,4'-[(6-[4-((1,1-二甲基乙基)氨基羰基)苯基氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基)二亚氨基]双(苯甲酸酯)(例如 Uvasorb® HEB)，

—  $\alpha$ -(三甲基甲硅烷基)- $\omega$ -[三甲基甲硅烷基氧基]聚[氧基(二甲基[大约 6 % 甲基[2-[对[2,2-双(乙氧基羰基)乙烯基]苯氧基]-1-亚甲基乙基]和大约 1.5 % 甲基[3-[对[2,2-双(乙氧基羰基)乙烯基]苯氧基]丙基]和 0.1 至 0.4 % (甲基氢]亚甲硅基)] ( $n \approx 60$ ) (CAS No. 207 574-74-1)

— 2,2'-亚甲基双(6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚)(CAS No. 103 597-45-1)

— 2,2'-(1,4-亚苯基)双(1H-苯并咪唑-4,6-二磺酸，单钠盐)(CAS No. 180 898-37-7)和

— 2,4-双{[4-(2-乙基己基氧基)-2-羟基]苯基}-6-(4-甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪(CAS No. 103 597-45-, 187 393-00-6)

— 2-乙基己基 4,4'-[(6-[4-((1,1-二甲基乙基)氨基羰基)苯基氨基]-1,3,5-三嗪-2,4-二基)二亚氨基]双(苯甲酸酯)(例如 Uvasorb® HEB)，

其它合适的紫外线滤光材料也是甲氧基黄酮，根据之前的德国专利申请 DE-A-10232595。

有机紫外线滤光材料通常以 0.5 至 20 重量百分率掺入化妆品配

方, 优选 1-15%。

想到的无机紫外线滤光材料是二氧化钛类, 例如涂布二氧化钛(例如 Eusolex®T-2000, Eusolex® T-AQUA, Eusolex®T-AVO), 氧化锌(例如 Sachtotec®), 铁氧化物或铈氧化物。这些无机紫外线滤光材料通常以 0.5 至 20 重量百分率掺入化妆品组合物, 优选 2-10%。

具有紫外线滤光材料性质的优选化合物是 3-(4'-甲基苯亚甲基)-dl-樟脑、1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烷-1, 3-二酮、4-异丙基二苯甲酰基甲烷、2-羟基-4-甲氧基二苯酮、甲氧基肉桂酸辛酯、水杨酸 3, 3, 5-三甲基环己基酯、4-(二甲基氨基)苯甲酸 2-乙基己基酯、2-氰基-3, 3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯、2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其钾、钠和三乙醇胺盐。

一种或多种本发明化合物与其它紫外线滤光材料的组合使抗紫外线破坏的保护作用得以优化。

优化的组合物可以包括例如有机紫外线滤光材料 4'-甲氧基-6-羟基黄酮与 1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯基)丙烷-1, 3-二酮和 3-(4'-甲基苯亚甲基)-dl-樟脑。该组合产生宽波段保护, 其可以通过添加无机紫外线滤光材料例如二氧化钛微粒补充。

全部所述紫外线滤光材料和本发明化合物也可以微囊剂使用。特别地, 优选在微囊剂中使用有机紫外线滤光材料。详细地, 出现下列优点:

— 胶囊剂壁的亲水性可以独立设定紫外线滤除剂或式 I 化合物的溶解性。因此, 例如还可以仅将疏水性紫外线滤光剂或本发明化合物掺入含水组合物。此外, 施用包含经常被认为是使人厌恶的疏水紫外线滤光剂组合物时, 抑制油性压印。

— 某些紫外线滤光剂，特别是二苯甲酰基甲烷衍生物，仅表现出化妆品组合物中耐光性减小。包封损害滤光材料耐光性的这些滤光材料或化合物，例如肉桂酸衍生物，使得能够增加整个组合物的耐光性。

— 在文献中重复讨论了有机紫外线滤光剂渗入皮肤和伴随可能的直接施加人皮肤刺激。在这里提出的包封相应物质在这里抑制该效果。

— 通常，包封单独的紫外线滤光剂或本发明化合物或其它成分使得能够避免因为抑制相互作用，由单独的组合物组分彼此相互作用，例如结晶过程、沉淀和形成凝聚物所产生的组合物问题。

因此，优选本发明一种或多种上述紫外线滤光剂或本发明化合物为微囊剂型。在这里优选胶囊剂小至不能肉眼观察。为了获得上述效果，此外要求胶囊剂充分稳定，并且胶囊活性成分(紫外线滤光剂)仅向环境释放较少，或一点也不释放。

合适的胶囊剂可以无机或有机聚合物壁。例如，US6, 242, 099 B1公开了生产具有壳多糖、壳多糖衍生物或聚羟基化聚胺壁的合适胶囊剂。特别优选用于本发明的胶囊具有可以用溶胶凝胶法可以得到的壁，如申请 WO 00/09652, WO 00/72806 和 WO 00/71084 中公开。在这里此外优选胶囊剂壁由硅胶(二氧化硅；未定义的二氧化硅氢氧化物)构成。本领域熟练技术人员已知生产相应胶囊剂，例如根据提到的专利申请，其中内容清楚地也属于本申请主题内容。

本发明组合物中胶囊剂优选存在量保证包封紫外线滤光剂以高于指出量存在于组合物中。

本发明组合物还可以进一步传统的皮肤保护或皮肤护理活性成分。这些原则上可以是本领域熟练技术人员已知的任何活性成分。

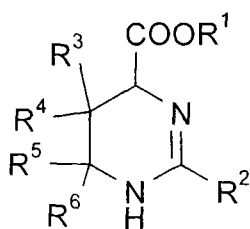
特别优选活性成分是嘧啶羧酸和/或芳基脲。

嘧啶羧酸存在于嗜盐微生物中，并起渗透调节这些有机体的作用 (E. A. Galinski 等人, *Eur. J. Biochem.*, 149(1985), 135-139 页)。嘧啶羧酸中，特别在这里可以由 ectoin((S)-1,4,5,6-四氢-2-甲基-4-嘧啶羧酸)和羟基 ectoin((S,S)-1,4,5,6-四氢-5-羟基-2-甲基-4-嘧啶羧酸及其衍生物制成。这些化合物稳定水溶液和有机溶剂中的酶和其它生物分子。此外，它们特别稳定酶抗变性条件，例如盐、极端的 pH 值、表面活性剂、脲、氯化脲盐和其它化合物。

ectoin 和 ectoin 衍生物，例如羟基 ectoin 可以优选用于药物。特别地，羟基 ectoin 可以用于制备处理皮肤病用药物。其它施加羟基 ectoin 和其它 ectoin 衍生物领域一般例如海藻糖用作添加剂的领域。因此，ectoin 衍生物，例如羟基 ectoin 可以用作干酵母和细菌细胞中保护剂。药物产品，例如非葡基化药用活性肽和蛋白质，例如 t-PA 也可以用 ectoin 或其衍生物保护。

化妆品应用特别可以应该由使用用于护理老化、干燥或刺激皮肤的 ectoin 和 ectoin 衍生物构成。因此，欧洲专利申请 EP-A-0 671 161 特别公开了 ectoin 和羟基 ectoin 用于化妆品组合物，例如粉末、肥皂、含表面活性剂清洁产品、口红、胭脂、化妆品、护理霜和防晒品。

在这里优选使用下列式的嘧啶羧酸

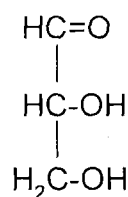


其中  $R^1$  是自由基 H 或  $C_{1-8}$ -烷基,  $R^2$  是自由基 H 或  $C_{1-4}$ -烷基,  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各自相互独立地是基团 H、OH、 $NH_2$  和  $C_{1-4}$ -烷基。优选使用  $R^2$  是甲基或乙基,  $R^1$  或  $R^5$  和  $R^6$  是 H 的嘧啶羧酸。特别优选使用嘧啶羧酸 ectoin((S)-1,4,5,6-四氢-2-甲基-4-嘧啶羧酸) 和 羟基 ectoin((S,S)-1,4,5,6-四氢-5-羟基-2-甲基-4-嘧啶羧酸)。本发明组合物优选包含至多 15 重量% 的该类型嘧啶羧酸。在这里优选使用相对于本发明化合物比例 100:1 至 1:100 的嘧啶羧酸, 特别优选在 1:10 至 10:1 的范围内。

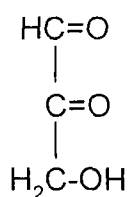
芳基脲中, 优选使用 2-羟基-5-甲基月桂苯基酮脲, 其又称为 HML0, LPO 或 F5。其适用于例如 DE-A-41 16 123 中公开的化妆品组合物。因此包含 2-羟基-5-甲基月桂苯基酮脲的组合物适用于处理伴随有炎症的皮肤疾病。已知可以使用该类型组合物, 例如用于治疗牛皮癣, 多种形式湿疹、刺激性和有毒皮肤炎、紫外线皮肤炎和其它皮肤和皮肤附属物过敏和/或发炎疾病。除了式 I 化合物之外, 本发明组合物另外包含芳基脲, 优选 2-羟基-5-甲基月桂苯基酮脲, 表现出令人惊讶的抗炎性适用性。在这里组合物优选包含 0.01 至 10 重量% 芳基脲, 特别优选组合物包含 0.05 至 5 重量% 芳基脲。

另一个同样优选的本发明实施方式中, 本发明组合物包含至少一种自行变黑剂。

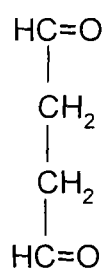
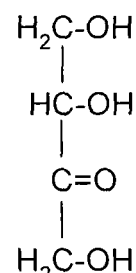
可以使用的有利的自行变黑剂特别是丙糖和丁糖, 例如下列化合物:



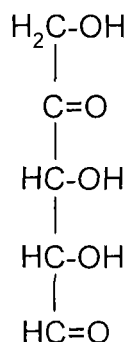
丙三醇乙醛



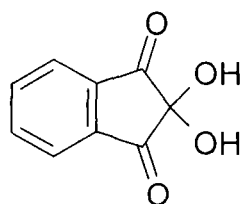
羟基甲基乙二醛

 $\gamma$ -二醛

赤藓酮糖



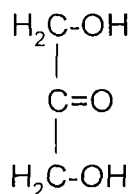
6-醛-D-果糖



茛三酮

还应当提到 5-羟基-1,4-萘醌(胡桃醌), 其可以从新鲜的胡桃壳萃取, 和 2-羟基-1,4-萘醌(指甲花醌), 其出现在指甲花叶子中。还可以使用类黄酮洋芫荽黄素和其配糖物或硫酸酯。在这里可以使用这些化合物的纯物质或植物提取物形式。可以优选使用洋芫荽黄素, 例如为菊花浓汁形式。

非常特别优选 1,3-二羟基丙酮(DHA), 它是一种出现于人体中的三官能糖, 及其衍生物。



1,3-二羟基丙酮(DHA)

所述自行变黑剂可以单独使用或以混合物的形式使用。特别优选 DHA 用于具有上述自行变黑剂的混合物。

已经发现, 与借助于自行变黑剂本身相比, 自行变黑剂和本发明化合物的组合导致加速变柔软, 因此本发明进一步涉及本发明化合物用于加速自自行变黑剂柔软作用的相应用途。

可用于组合物的全部化合物或成分是已知可商购的或可以用已知方法人工合成。

可以通常的方式将一种或多种本发明化合物并入化妆品或皮肤组合物。合适的组合物是外用的，例如面霜、洗液、凝胶或作为可以喷雾到皮肤上溶液形式。适用于内部使用的是口服形式例如胶囊剂、糖衣片剂、粉末、制片溶液或溶液。

本发明组合物施加形式的实例是：溶液、悬浮液、乳液、PIT 乳液、糊剂、软膏、凝胶、凝胶、面霜、洗液、粉末、肥皂、含表面活性剂清洁制剂、油类、气溶胶和喷雾剂。其它施加形式实例是 sticks、洗发剂和淋浴组合物。如果需要，可以将任何所需通常的载体、助剂和其它活性成分加入组合物。

优选助剂来源于防腐剂、抗氧化剂、稳定剂、溶剂、维生素、着色剂、气味改进剂。

软膏、糊剂、面霜和凝胶可以包含通常的载体，例如动物和蔬类脂肪、蜡、石蜡烃、淀粉、西黄蓍胶、纤维素衍生物、聚乙二醇、硅氧烷、膨润土、二氧化硅、滑石和氧化锌，或这些物质的混合物。

粉末和喷雾剂可以包含通常的载体，例如乳糖、滑石、二氧化硅、氢氧化铝、硅酸钙和聚酰胺粉末，或这些物质的混合物。喷雾剂另外可以包含通常的推进剂，例如氯氟烃、丙烷/丁烷或二甲基醚。

溶液和乳液可以包含通常的载体，例如溶剂、增溶剂和乳化剂，例如水、乙醇、异丙醇、碳酸乙酯、乙酸乙酯、苯甲基醇、苯甲基苯甲酸酯、丙二醇、1,3-丁基乙二醇、油类，特别是棉子油、花生油、麦胚油、橄榄油、蓖麻油和芝麻油、丙三醇脂肪酸酯、聚乙二醇和山

梨糖醇酐的脂肪酸酯，或这些物质的混合物。

悬浮体可以包含通常的载体，例如液体溶剂，例如水、乙醇或丙二醇，悬浮体介质，例如乙氧基化异硬脂酰基醇、聚环氧乙烷山梨醇酯和聚环氧乙烷山梨糖醇酐酯、微晶纤维素、甲基羟基铝、膨润土、琼脂和黄芪胶，或这些物质的混合物。

皂类可以包含通常的载体，例如脂肪酸的碱金属盐、脂肪酸单酯盐、脂肪酸蛋白质水解物、异硫代硫酸盐、羊毛脂、脂肪醇、植物油、植物提取物、丙三醇、糖或这些物质的混合物。

含表面活性剂清洁产物可以包含通常的载体，例如脂肪族醇的硫酸酯盐，脂肪醇醚硫酸酯、硫基琥珀酸单酯、脂肪酸水解蛋白质、异硫代硫酸盐类（isothionates），咪唑啉翁衍生物，牛磺酸甲酯、肌氨酸盐、脂肪酸酰胺醚硫酸酯、烷基酰胺甜菜碱、脂肪醇、脂肪酸甘油酯、脂肪酸二乙醇酰胺、蔬菜和合成油、羊毛脂衍生物、乙氧基化丙三醇脂肪酸酯，或这些物质的混合物。

面部和体油类可以包含通常的载体，例如合成油类，例如脂肪酸酯、脂肪醇、硅氧烷油类、天然油类，例如植物油和油性植物提取物，石蜡烃油类，羊毛脂油类或这些物质的混合物。

此外，其它典型化妆品应用形式是口红、唇护理口红、染眉毛油、眼线膏、眼影膏、胭脂、粉末化妆品、乳液化妆品和蜡化妆品，和防晒品，防太阳和太阳后制剂。

优选本发明组合物形式特别包括乳液。

本发明乳液优选包含例如所述脂肪、油类、蜡和其它脂肪物质，

以及水和通常用于该类型组合物的乳化剂。

脂质可以优选选自下列物质类型：

- 矿物油、矿物蜡；
- 油类，例如癸酸或辛酸的三酸甘油酯，以及其它天然油类，例如蓖麻油；
- 脂肪、蜡和其它天然和合成脂肪物质，优选具有低碳值的脂肪酸酯，例如低碳值醇为异丙醇、丙二醇或丙三醇，或脂肪醇与具有低碳值链烷酸或脂肪酸的酯；
- 硅氧烷油类，例如二甲基聚硅氧烷，二乙基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷和其混合形式。

用于本发明目的，乳液、油凝胶 (oleogels) 或水分散体或脂分散体的油相优选选自链长 3 至 30 C 原子饱和和/或不饱和、支化和/或非支化烷烃羧酸酯，以及链长 3 至 30 C 原子的饱和和/或不饱和支化和/或非支化醇，或芳香族羧酸和链长 3 至 30 C 原子饱和和/或不饱和支化和/或非支化醇的酯。该类型酯油剂则可以优选选自十四烷酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、油酸异丙酯、硬脂酸正丁酯、月桂酸正己酯、油酸正癸酯、硬脂酸异辛酯、硬脂酸异壬基酯、异壬酸异壬基酯、棕榈酸 2-乙基己基酯、月桂酸 2-乙基己基酯、硬脂酸 2-己基癸基酯、棕榈酸 2-辛基十二烷基酯、油酸油醇酯、芥酸油醇酯 (oleyl erucate)、油酸芥醇酯 (erucyl oleate)、芥酸芥醇酯 (erucyl erucate) 和该类型酯的合成、半成品和天然混合物，例如希蒙德木油。

油相可以进一步优选选自支化和非支化烃和蜡、硅氧烷油剂、二烷基醚，饱和或不饱和、支化或非支化醇基，脂肪酸三酸甘油酯，特别是链长 8 至 24 的饱和和/或不饱和、支化和/或非支化烷烃羧酸的三甘油酯，特别是 12-18 C 原子。例如，脂肪酸三酸甘油酯可以优选选

自合成、半成品和天然油剂，例如橄榄油、向日葵油、豆油、花生油、菜子油、杏仁油、棕榈油、椰子仁油、棕榈油等。

任何所需该类型油和蜡成分的混合物也可以优选用于本发明用途。还可以优选使用蜡，例如鲸蜡醇十六酸酯，仅作为油相的类脂成分。

油相优选选自 2-乙基己基异硬脂酸酯、辛基十二烷醇、异壬酸异十三烷酯、异二十烷、2-乙基己基 cocoate、C<sub>12-15</sub>-烷基苯甲酸酯、辛酸/癸酸三酸甘油酯和二辛酰醚。

特别优选 C<sub>12-15</sub>-烷基苯甲酸酯和 2-乙基己基异硬脂酸酯的混合物，C<sub>12-15</sub>-烷基苯甲酸酯和异壬酸异十三烷基，和 C<sub>12-15</sub>-烷基苯甲酸酯，2-乙基己基异硬脂酸酯和异壬酸异十三烷基的混合物。

烃中，石蜡油、异三十烷和角鲨烯可以优选用于本发明用途。

此外，油相还可以含有环或线性硅氧烷油剂，或完全由该类型油剂组成，尽管除了硅氧烷油或硅氧烷油剂，优选使用其它油相成分。

本发明使用的硅氧烷油优选是环状聚二甲基硅氧烷(八甲基环四硅氧烷)。然而，还优选本发明使用其它硅氧烷油剂，例如六甲基环三硅氧烷、聚二甲基硅氧烷或聚(甲基苯基硅氧烷)。

此外，特别优选环状聚二甲基硅氧烷和异硬脂酸 2-乙基己基酯的，环状聚二甲基硅氧烷和异壬酸异十三烷酯的混合物。

本发明组合物的水相任选优选包含具有低碳数的醇、二醇或多元醇，和其醚，优选乙醇、异丙醇、丙二醇、丙三醇、乙二醇、乙二醇

单乙基或单丁基醚、丙二醇一甲基、单乙基或单丁基醚、二乙二醇单甲基或单乙基醚和类似产物，其它具有低碳数的醇，例如乙醇、异丙醇、1,2-丙二醇、甘油、特别是一种或多种增稠剂，其可以优选选自二氧化硅、硅酸铝、多糖和其衍生物，例如透明质酸、黄原胶、羟基丙基甲基纤维素，特别优选聚丙烯酸酯、优选所谓卡巴浦尔类聚丙烯酸酯，例如 Carbopol 等级 980、981、1382、2984 或 5984，在所有情况下单独或组合。

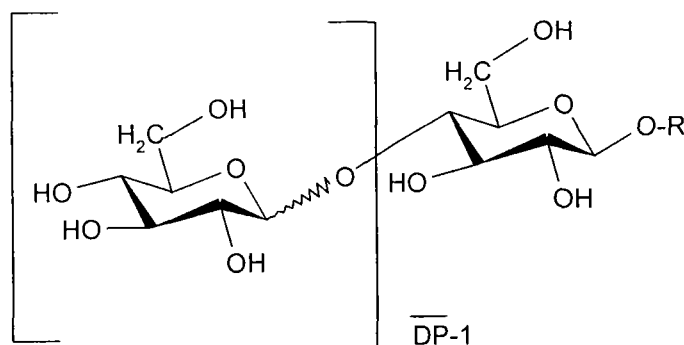
特别地，使用上述溶剂的混合物。在醇溶剂的情况下，水可以是其它成分。

本发明乳液是优选的，并包括例如所述脂肪、油剂、蜡和其它脂质，以及水和通常用于该类型配方的乳化剂。

优选实施方式中，本发明组合物包括亲水性表面活性剂。

亲水性表面活性剂优选选自烷基糖苷、酰基乳酸酯、甜菜碱和椰子两性乙酸酯。

烷基糖苷本身优选选自烷基糖苷，其特征在于以下结构式



其中 R 代表具有 4 至 24 个碳原子的支化或非支化烷基，其中  $\overline{DP}$  代表直至 2 的葡萄糖基化平均水平。

数值 $\overline{\text{DP}}$ 代表本发明使用的烷基糖苷的葡糖基化水平并且定义为

$$\overline{\text{DP}} = \frac{p_1}{100} \cdot 1 + \frac{p_2}{100} \cdot 2 + \frac{p_3}{100} \cdot 3 + \dots = \sum \frac{p_i}{100} \cdot i$$

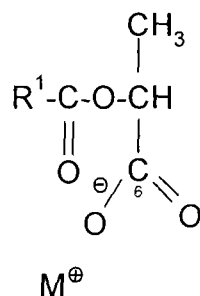
其中  $p_1, p_2, p_3 \dots p_i$  代表以重量百分率表示的单-, 二-, 三-... i-葡糖基化产物的比例。本发明优选选择葡糖基化水平为 1-2 的产物, 特别优选 1.1 至 1.5, 非常特别优选 1.2-1.4, 特别是 1.3。

数值 DP 考虑了这一事实, 即, 由于其制备, 烷基糖苷通常是单和低聚糖苷的混合物形式。根据本发明, 优选相对高含量单糖苷, 通常为 40-70 重量%。

本发明特别优选使用的烷基糖苷选自辛基吡喃葡萄糖苷、壬基吡喃葡萄糖苷、癸基吡喃葡萄糖苷、十一烷基吡喃葡萄糖苷、十二烷基吡喃葡萄糖苷、十四烷基吡喃型葡糖苷和十六烷基吡喃葡萄糖苷。

同样优选使用天然或合成原料和助剂或其混合物，用本发明使用的有效活性成分，例如 Plantaren® 1200 (Henkel KGaA)，Oramix® NS 10 (Seppic)。

酰基乳酸本身优选选自用以下式区分的物质

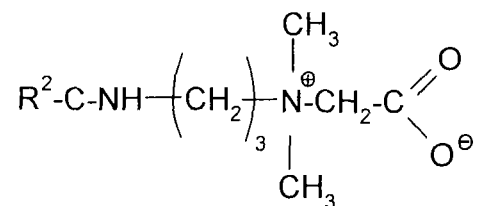


其中  $R^1$  代表具有 1 至 30 个碳原子的支化或非支化烷基,  $M^+$  选自碱

金属离子和铵离子，其被或一种或多种烷基和/或一种或多种羟基烷基，或相应于碱土金属离子的一半当量。

例如，优选异硬脂酰基乳酸钠，例如得自 American Ingredients Company 的产品 Pathionic® ISL。

甜菜碱优选选自用结构式区分的物质



其中 R<sup>2</sup> 代表具有 1 至 30 个碳原子的支化或非支化烷基。

R<sup>2</sup> 特别优选代表具有 6 至 12 个碳原子的支化或非支化烷基。

例如，优选癸酰胺基丙基甜菜碱，例如得自 Th. Goldschmidt AG 的产品 Tego® Betain 810。

根据本发明优选的椰子两性乙酸酯是例如椰子两性乙酸酯钠，可以名称 Miranol® Ultra C32 得自 Miranol Chemical Corp.。

本发明组合物优选其特征在于，亲水性表面活性剂（一种或多种）存在浓度为 0.01-20 重量%，优选 0.05-10 重量%，特别优选 0.1-5 重量%，在所有情况下基于组合物总重量。

使用中，本发明化妆品和皮肤组合物以合适的量、通常用于化妆品的方式施加至皮肤和/或头发。

本发明化妆品和皮肤组合物可以存在多种形式。因此它们可以是例如溶液、无水的组合物、水混油 (W/O) 类型或水包油 (O/W) 类型乳液

或微乳液、多重乳状液，例如水混油混水(W/O/W)类型、凝胶、固体 stick、软膏或雾化剂。此外优选以封装形式给药活性成分，例如在胶原基体和其它通用封装材料中，例如作为纤维素封装，在明胶、蜡模或脂质体封装中。特别地，已经证实 DE-A 43 08 282 中公开的蜡模是有用的。优选乳液。特别优选 O/W 乳液。可以传统方式得到乳液、W/O 乳液和 O/W 乳液。

可以使用的乳化剂是例如已知的 W/O 和 O/W 乳化剂。本发明优选 O/W 中，优选使用使用其它传统共乳化剂。

本发明优选共乳化剂是例如 O/W 乳化剂，主要得自 HLB 值 11-16 的物质，非常特别优选 HLB 值 14.5-15.5，只要 O/W 乳化剂具有饱和基团 R 和 R'。如果 O/W 乳化剂具有不饱和基团 R 和/或 R'，或在异烷基衍生物的情况下，该乳化剂的优选 HLB 值也可以是更低或更高。

优选脂肪族醇乙氧化物选自乙氧基化的十八醇、十六烷醇、十六烷基硬脂酰基醇(十六/十八醇)。特别优选下列：聚乙二醇(13)硬脂酰基醚(steareth-13)、聚乙二醇(14)硬脂酰基醚(steareth-14)、聚乙二醇(15)硬脂酰基醚(steareth-15)、聚乙二醇(16)硬脂酰基醚(steareth-16)、聚乙二醇(17)硬脂酰基醚(steareth-17)、聚乙二醇(18)硬脂酰基醚(steareth-18)、聚乙二醇(19)硬脂酰基醚(steareth-19)、聚乙二醇(20)硬脂酰基醚(steareth-20)、聚乙二醇(12)异硬脂酰基醚(isosteareth-12)、聚乙二醇(13)异硬脂酰基醚(isosteareth-13)、聚乙二醇(14)异硬脂酰基醚(isosteareth-14)、聚乙二醇(15)异硬脂酰基醚(isosteareth-15)、聚乙二醇(16)异硬脂酰基醚(isosteareth-16)、聚乙二醇(17)异硬脂酰基醚(isosteareth-17)、聚乙二醇(18)异硬脂酰基醚(isosteareth-18)、聚乙二醇(19)异硬脂酰基醚(isosteareth-19)、聚乙二醇(20)异硬脂酰基醚(isosteareth-20)、聚乙二醇(13)十六烷基醚(ceteth-13)、聚乙二

醇(14)十六烷基醚(ceteth-14)、聚乙二醇(15)十六烷基醚(ceteth-15)、聚乙二醇(16)十六烷基醚(ceteth-16)、聚乙二醇(17)十六烷基醚(ceteth-17)、聚乙二醇(18)十六烷基醚(ceteth-18)、聚乙二醇(19)十六烷基醚(ceteth-19)、聚乙二醇(20)十六烷基醚(ceteth-20)、聚乙二醇(13)异十六烷基醚(isoceteth-13)、聚乙二醇(14)异十六烷基醚(isoceteth-14)、聚乙二醇(15)异十六烷基醚(isoceteth-15)、聚乙二醇(16)异十六烷基醚(isoceteth-16)、聚乙二醇(17)异十六烷基醚(isoceteth-17)、聚乙二醇(18)异十六烷基醚(isoceteth-18)、聚乙二醇(19)异十六烷基醚(isoceteth-19)、聚乙二醇(20)异十六烷基醚(isoceteth-20)、聚乙二醇(12)油基醚(oleth-12)、聚乙二醇(13)油基醚(oleth-13)、聚乙二醇(14)油基醚(oleth-14)、聚乙二醇(15)油基醚(oleth-15)、聚乙二醇(12)月桂基醚(laureth-12)、聚乙二醇(12)异月桂基醚(isolaureth-12)、聚乙二醇(13)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-13)、聚乙二醇(14)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-14)、聚乙二醇(15)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-15)、聚乙二醇(16)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-16)、聚乙二醇(17)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-17)、聚乙二醇(18)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-18)、聚乙二醇(19)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-19)、聚乙二醇(20)十六烷基硬脂酰基醚(ceteareth-20)。

此外,优选脂肪酸乙氧化物选自下列:

聚乙二醇(20)硬脂酸酯,聚乙二醇(21)硬脂酸酯,  
聚乙二醇(22)硬脂酸酯,聚乙二醇(23)硬脂酸酯,  
聚乙二醇(24)硬脂酸酯,聚乙二醇(25)硬脂酸酯,  
聚乙二醇(12)异硬脂酸酯,聚乙二醇(13)异硬脂酸酯,  
聚乙二醇(14)异硬脂酸酯,聚乙二醇(15)异硬脂酸酯,

聚乙二醇(16)异硬脂酸酯, 聚乙二醇(17)异硬脂酸酯,  
聚乙二醇(18)异硬脂酸酯, 聚乙二醇(19)异硬脂酸酯,  
聚乙二醇(20)异硬脂酸酯, 聚乙二醇(21)异硬脂酸酯,  
聚乙二醇(22)异硬脂酸酯, 聚乙二醇(23)异硬脂酸酯,  
聚乙二醇(24)异硬脂酸酯, 聚乙二醇(25)异硬脂酸酯,  
聚乙二醇(12)油酸酯, 聚乙二醇(13)油酸酯,  
聚乙二醇(14)油酸酯, 聚乙二醇(15)油酸酯,  
聚乙二醇(16)油酸酯, 聚乙二醇(17)油酸酯,  
聚乙二醇(18)油酸酯, 聚乙二醇(19)油酸酯,  
聚乙二醇(20)油酸酯,

可以优选使用的乙氧基化烷基醚羧酸或其盐是 laureth-11 羧酸钠。可以优选使用的烷基醚硫酸盐是 laureth-14 硫酸钠。可以优选使用的乙氧基化胆固醇衍生物是聚乙二醇(30)胆甾烯基醚。聚乙二醇(25)大豆甾醇也证实是成功的。可以优选使用的乙氧基化三酸甘油酯是聚乙二醇(60)月见草甘油酯。

此外, 优选聚乙二醇丙三醇脂肪酸酯选自聚乙二醇(20)甘油基月桂酸酯、聚乙二醇(21)甘油基月桂酸酯、聚乙二醇(22)甘油基月桂酸酯、聚乙二醇(23)甘油基月桂酸酯、聚乙二醇(6)甘油基癸酸酯/辛酸酯、聚乙二醇(20)甘油基油酸酯、聚乙二醇(20)甘油基异硬脂酸酯、聚乙二醇(18)甘油基油酸酯/cocoate。

同样有利的是, 脱水山梨糖醇酯选自聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单月桂酸酯、聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单异硬脂酸酯、聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚乙二醇(20)脱水山梨糖醇单油酸酯。

根据本发明任选 W/O 乳化剂, 然而可以优选使用的下列:

具有 8 至 30 个碳原子饱和和/或不饱和的脂肪族醇单甘油酯，具有 8 至 24 特别是 12-18 C 原子的支化和/或非支化烷烃、饱和和/或不饱和羧酸二甘油酯，链长 8 至 24 特别是 12-18 C 原子的支化和/或非支化、饱和和/或不饱和烷烃羧酸单甘油醚、链长 8 至 24 特别是 12-18 C 原子的支化和/或非支化、饱和和/或不饱和醇双甘油醚、链长 8 至 24 特别是 12-18 C 原子的支化和/或非支化、饱和和/或不饱和醇丙二醇酯、链长 8 至 24 特别是 12-18 C 原子的支化和/或非支化烷烃羧酸，和饱和和/或不饱和的脱水山梨糖醇酯，链长 8 至 24 特别是 12-18 C 原子支化和/或非支化烷烃羧酸。

特别优选的是，W/O 乳化剂是甘油基单硬脂酸酯、甘油基单异硬脂酸酯、甘油基单肉豆蔻酸酯、甘油基单油酸酯、二甘油基单硬脂酸酯、二甘油基单异硬脂酸酯、丙二醇单硬脂酸酯、丙二醇单异硬脂酸酯、丙二醇单辛酸酯、丙二醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单异硬脂酸酯、脱水山梨糖醇单月桂酸酯、脱水山梨糖醇单辛酸酯、脱水山梨糖醇单异油酸酯、蔗糖二硬脂酸酯、十六烷醇、十八醇、花生醇、二十二烷基醇、异二十二醇、鲨油醇、银鲛肝醇、聚乙二醇(2)硬脂酰基醚(steareth-2)、甘油基单月桂酸酯、甘油基单癸酸酯、甘油基单辛酸酯。

本发明优选组合物特别适用于保护人类皮肤抗老化过程和抗氧化应激，即抗自由基产生破坏，例如由于太阳辐照、加热或其它因素产生的自由基。在这方面，它们是通常用于该应用的多种给药形式。例如，它特别可以是洗液或乳液形式，例如乳酪或牛奶(O/W, W/O, O/W/O, W/O/W)形式，油性醇、油性水或水醇凝胶或溶液形式，固体粘合剂，或可以配制成为雾化剂。

该组合物可以包括通常用于这类组合物的化妆品助剂，例如增稠

剂、软化剂、润湿剂、表面活性剂、乳化剂、防腐剂、消泡剂、香水、蜡、羊毛脂、推进剂、染料和/或颜料，其着色组合物本身或皮肤，和其它通常用于化妆品的成分。

使用的分散剂或溶剂可以是油、蜡或其它含脂肪的物质、低级一元醇或低级多元醇或其混合物。特别优选一元醇或多元醇包括乙醇、异丙醇、丙二醇、甘油和山梨醇。

本发明优选实施方式是保护乳酪或牛奶形式乳液，其除了本发明化合物(一种或多种)以外，包括例如脂肪族醇、脂肪酸、脂肪酸酯，特别是脂肪酸三酸甘油酯、羊毛脂、天然和合成油剂或蜡和在水存在下的乳化剂。

此外，优选实施方式是油性洗液，基于天然或合成油剂和蜡羊毛脂、脂肪酸酯，特别是脂肪酸的三酸甘油酯，或油性醇洗液，基于低级醇例如乙醇或丙三醇，例如丙二醇，和/或多元醇例如丙三醇，和油类，蜡和脂肪酸酯，例如脂肪酸的三酸甘油酯。

本发明组合物还可以是醇凝胶形式，其包含一种或多种低级醇或多元醇，例如乙醇、丙二醇或丙三醇，和增稠剂例如硅藻土。油性醇凝胶还包括天然或合成油或蜡。

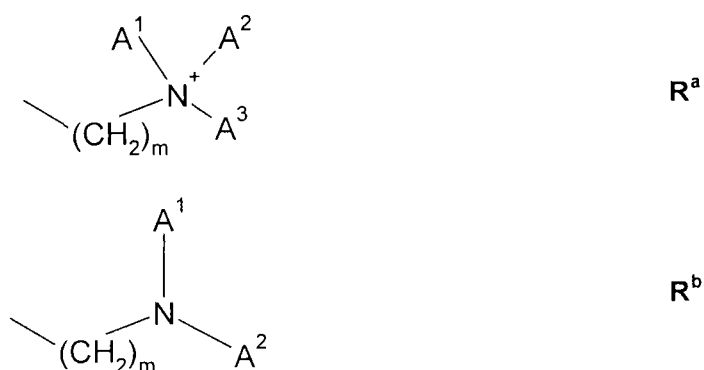
固体粘附剂由天然或合成蜡和油类、脂肪醇、脂肪酸、脂肪酸酯、羊毛脂和其它脂肪物质组成。

如果配制组合物作为烟雾剂，通常使用通常的推进剂，例如烷烃、氟代烷和氯氟烷烃。

该化妆品组合物还可以用于防止头发抗光化学损伤，以免变色、

漂白或机械性质的损伤。在这种情况下，合适的配方是漂洗 out 洗发剂、洗液、凝胶或乳液形式，洗头前后，着色或漂白前后或烫发前后施加所述的组合物。还可以选择设计和处理头发用洗液或凝胶组合物形式，刷头或吹制的洗液或凝胶形式，头发涂料、烫发组合物、头发着色剂或漂白剂形式。此外本发明化合物(一种或多种)，具有光线保护性质的组合物可以包括多种用于这类组合物的调节剂，例如表面活性剂、增稠剂、聚合物、柔化剂、防腐剂、泡沫稳定剂、电解质、有机溶剂、硅氧烷衍生物、油类、蜡、抗润滑脂剂、染料和/或颜料，其染色组合物本身或头发，或其它通常用于护发的成分。

如果本发明组合物是护发组合物，优选该组合物包含至少一种式 I 化合物，其中  $R^1$  代表基团  $R^a$  或  $R^b$



其中  $m$  代表从 1 至 3 范围内的整数，而且  $A^1$ - $A^3$  各自相互独立地代表  $-(\text{CH}_2)_o(\text{O})_p\text{H}$ ，其中  $o$  代表 1、2 或 3，且  $p$  代表 0 或 1，非常特别优选所述至少一种式 I 化合物是选自如上所述化合物 Ia<sub>h</sub> 和 Ib 至 Iv 的化合物。

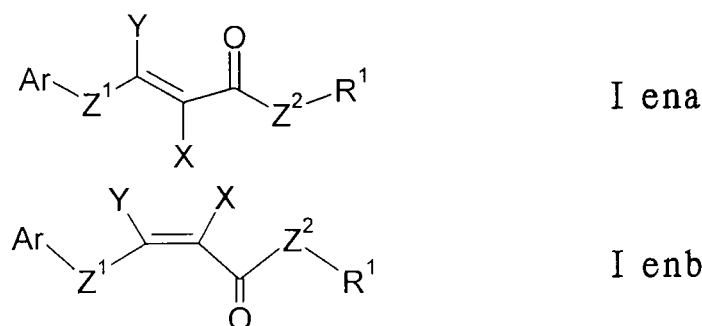
本发明此外涉及一种制备组合物的方法，该组合物其特征在于，将至少一种化合物与适用于美容或皮肤或食品或家用产品的载体混合，所述化合物本身在 UV-A 或 UV-B 区域不表现明显的 UV 吸收，但是在使用条件下是反应性的并且形成 UV-A 或 UV-B 保护，并涉及使用式

I 化合物制备具有抗氧化剂性质的组合物。

可以借助于本领域熟练技术人员已知技术制备本发明组合物。

混合可以导致在载体中溶解、乳化或分散本发明化合物。

根据本发明优选的方法中，通过氢化至少一种式 I ena 或 I enb 化合物制备式 I 化合物。



其中基团 Ar、X、Y、Z<sup>1</sup> 和 Z<sup>2</sup> 以及 R<sup>1</sup> 相应于所需式 I 的那些基团。

例如分子氢适用于氢化。如果分子氢用于氢化式 I ena 或 I enb 的化合物，优选在催化剂或催化剂体系的存在下进行氢化。

氢化用合适的催化剂全部是普通均相和非均相催化，特别优选至少一种贵金属，优选选自元素 Pt、Pd 和 Rh 或过渡金属，例如 Mo、W、Cr，除了特别是 Fe、Co 和 Ni，或单独或混合物。在这里催化剂（一种或多种）或混合催化剂（一种或多种）还可以用在载体上，例如碳、活性碳、氧化铝、碳酸钡、硫酸钡、碳酸钙、碳酸锶或硅藻土。在这里金属还可以以化合物例如钌内镍形式使用。如果以均匀的方式进行催化，优选使用的催化剂是一种或多种所述金属的络合物，例如 Wilkinson's 催化剂[氯三(三苯膦)铑]。此外可以使用所述金属盐，其可以用还原剂就地还原，并就地形成细分散金属(0)物种。合适的贵

金属盐例如是乙酸钯、溴化钯和氯化钯，合适的还原剂是例如、氢、肼、硼氢化钠和甲酸酯。本发明优选变型中，使用非均相催化剂，特别优选以本发明方法使用的催化剂是 Pd 或 Pt，优选在活性炭载体上，例如在碳上 5 重量 % Pd 或 Pt。

通常在 20-150℃ 温度进行氢化。此外优选在 1 至 200 巴氢气压力进行氢化。

合适的溶剂是质子溶剂，特别是本领域熟练技术人员通常的已知质子溶剂例如，甲醇、乙醇和异丙醇，和伯胺和仲胺，以及该类型质子溶剂的混合物，其中可以特别优选使用的溶剂是水。

用于该反应的合适溶剂也是传统的质子惰性溶剂。例如，可以使用二乙基醚、四氢呋喃、苯、甲苯、乙腈、二甲氧基乙烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和 N-甲基吡咯烷酮。

同样本发明制备方法优选实施方式中，以固态进行氢化，即不需要其它的溶剂。

当反应完成时，可以用传统方法进行检查。例如，可以滤出催化剂，例如通过在与大气压相比减压加热，分离溶剂与滤液，并进一步用传统方法净化最终产物。

同样可以用传统方法进行进一步净化反应产物，例如通过从合适的溶剂再结晶，或用层析法。

此外请注意，本发明化合物可以对组合物具有稳定影响。当用于相应产物时，因此后者也保持较长时间稳定，并且没有改变其药物和感官性质。特别地，保持成分例如维生素的有效性，甚至在经过延长

周期或延长储存施加的情况下。在因为这些化妆品暴露于特别紫外线辐射高应激，组合物用于保护皮肤抗紫外线射线效果的情况下，这是特别有利的。

本发明化合物的正面效果使其特别适用性化妆品或药物组合物。

式 I 化合物的性质应该同样被认为是有利于用于食品或作为食品增补剂或作为功能性食品。进一步说明用于食品，也用于相应食品增补剂和功能性食品。

可以富于一种或多种本发明本发明化合物的食品包括全部适用于动物消耗或人消耗的材料，例如维生素和其维生素原、脂肪、无机或氨基酸。（食品可以是固体，液体，即饮料形式）。

因此，本发明进一步涉及式 I 化合物作为人或动物营养的食品添加剂的用途，并涉及是食品或食品增补剂并包含相应载体的组合物。

可以富于一种或多种本发明本发明化合物的食品例如也是来源于单个天然源的食品，例如单个植物物种的糖、未加糖汁、挤压或果泥，例如未加糖的苹果汁（例如也是不同类型苹果汁的混合物）、葡萄柚汁、橘子汁、苹果糖浆果片、杏子挤压物、番茄汁、番茄酱、番茄糊等。此外可以富于一种或多种本发明化合物食品实例是得自单个植物品种的玉米或谷物和得自该类型植物品种的材料，例如谷物糖浆、黑麦粉、小麦粉或燕麦糠。该类型食品混合物也适用于一种或多种本发明化合物，例如多维生素制备，无机混合物或加糖汁。至于可以富于一种或多种本发明化合物的食品其它实例，可以是食品组合物，例如制备的谷物、饼干、混合饮料、特别制备用于孩子的食品，例如酸奶，疗养食品，低热量食品或动物饲料。

因此，可以富于一种或多种本发明化合物的食品包括全部食品组合物，其包含碳水化合物、类脂、蛋白质、无机成分、微量元素、维生素、水或植物和动物的活性代谢产物。

可以富于一种或多种本发明化合物的食品优选口头服用，例如膳食、药丸、制片、胶囊、粉末、糖浆、溶液或悬浮液形式。

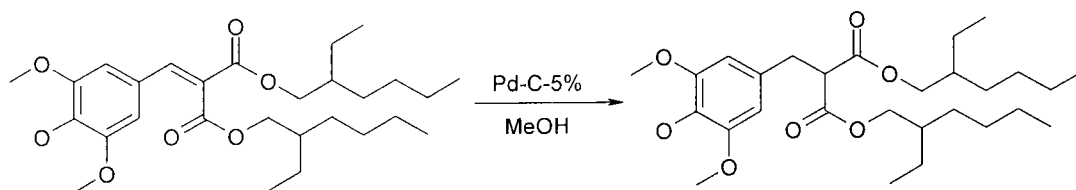
可以借助于本领域熟练技术人员已知的技术制备富于一种或多种本发明化合物的本发明食品。

由于其作为抗氧化剂或自由基清除剂的作用，本发明化合物也适合作为药物成分，其中它们支持或取代清除体内自由基的天然机理。有时候可以比较本发明化合物与自由基清除剂例如维生素 C 的作用。本发明化合物可以用于例如预防性处理皮肤发炎和变应性，并在某些情况下用于防止某些类型癌症。本发明化合物特别适用于制备处理特别是皮肤发炎、变应性和刺激的药物。此外可以制备起血管补药作用的药剂，其作为增加血液毛细血管强度的试剂，作为 cuperoase 抑制剂，作为化学、物理或光化性红疹抑制剂，作为处理敏感皮肤的试剂，作为减充血剂，作为改善皮肤弹性的增强剂，并作为防老剂。此外，该情况下本发明化合物表现出抗过敏和抗炎症以及抗刺激性作用。因此它们适用于制备药物，用于处理发炎或变应性反应。

参考以下实施例更详细描述本发明。可以在整个权利要求范围内实施本发明，不局限于这里给出的实施例。

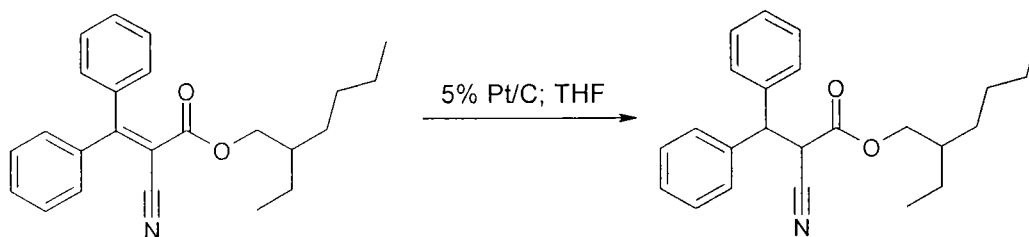
## 实施例

实施例 1: 制备 4-羟基-3,5-二甲氧基-苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯



将 (4-羟基-3,5-二甲氧基苯亚甲基) 丙二酸二-2-乙基己基酯 (该化合物合成描述于 WO-A-2003/007906, 其中在这方面公开内容清楚地作为本申请的部分内容) 溶于甲醇 (14ml/mmol), 并添加 5% Pd/C (56% 水; Merck: Art. No. 275175; 0.54 g/mmol)。随后在室温和常压下用氢气 3.0 进行氢化。通过过滤分离催化剂。在真空中除去滤液中溶剂, 浅绿色油残留物被吸收于叔丁基甲基醚 (MTBE), 并用 1 N HCl 萃取两次, 用饱和 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液萃取 1 次, 用饱和 NaCl 水溶液萃取 1 次。用硫酸钠干燥有机相, 真空除去溶剂。通过硅胶过滤, 进行纯化。为此, 在石油醚 (PE) 中吸收粗制品, 并用 PE/MTBE 洗脱, 得到无色油形式的分析纯产品。

#### 实施例 2: 制备 2-氰基-3,3-二苯基丙酸 2-乙基己基酯



将 2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯 (Eusolex®0CR; Merck) 溶于四氢呋喃 (THF) 中, 并添加 5% Pd/C (56% 水; Merck: Art. No. 275175)。随后在室温和常压下用氢气 3.0 进行氢化。通过过滤分离催化剂。真空除去滤液中溶剂, 并洗涤残余物。用硫酸钠干燥有机相, 真空除去溶剂。通过硅胶过滤进行纯化, 得到分析纯产品。

原则上, 可以类似于实施例 1 或 2 制备式 I 所有化合物。例如, 可以从各自相应苯亚甲基化合物得到下列化合物:

4-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,

4-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,

4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,

4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
4-羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3-羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2-羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,4,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,4,5-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,4,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,4,5-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,3,4-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,3,4-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,3,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,3,5-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,3,6-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,3,6-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,4,6-三甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,4,6-三甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,4-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,4-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,3-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,3-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3,4-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,4-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,5-二甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,

4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,4,5-三羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,4,5-三羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,4,5-三羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,4,5-三羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,3,4-三羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,3,4-三羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,4-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,4-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,3-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,3-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
2,5-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
2,5-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3,4-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,4-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3,5-二羟基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
3,5-二羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3-羟基-4-甲氧基苯基丙酸 2-乙基己基酯,  
3-羟基-4-甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯,  
4-甲氧基苯甲基丙二酸,  
4-甲氧基苯基丙酸,  
4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸,  
4-羟苯基丙酸,  
4-羟基苯甲基丙二酸,  
3-羟苯基丙酸,  
3-羟基苯甲基丙二酸,  
2-羟苯基丙酸,  
2-羟基苯甲基丙二酸,

3, 4, 5-三甲氧基苯甲基丙二酸,  
3, 4, 5-三甲氧基苯基丙酸,  
2, 4, 5-三甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 4, 5-三甲氧基苯基丙酸,  
2, 3, 4-三甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 3, 4-三甲氧基苯基丙酸,  
2, 3, 5-三甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 3, 5-三甲氧基苯基丙酸,  
2, 3, 6-三甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 3, 6-三甲氧基苯基丙酸,  
2, 4, 6-三甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 4, 6-三甲氧基苯基丙酸,  
2, 4-二甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 4-二甲氧基苯基丙酸,  
2, 3-二甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 3-二甲氧基苯基丙酸,  
2, 5-二甲氧基苯甲基丙二酸,  
2, 5-二甲氧基苯基丙酸,  
3, 4-二甲氧基苯甲基丙二酸,  
3, 4-二甲氧基苯基丙酸,  
3, 5-二甲氧基苯甲基丙二酸,  
3, 5-二甲氧基苯基丙酸,  
4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸,  
4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸,  
3, 4, 5-三羟基苯甲基丙二酸,  
3, 4, 5-三羟基苯基丙酸,  
2, 4, 5-三羟基苯甲基丙二酸,  
2, 4, 5-三羟基苯基丙酸,  
2, 3, 4-三羟基苯甲基丙二酸,

2, 3, 4-三羟基苯基丙酸,  
2, 4-二羟基苯甲基丙二酸,  
2, 4-二羟基苯基丙酸,  
2, 3-二羟基苯甲基丙二酸,  
2, 3-二羟基苯基丙酸,  
2, 5-二羟基苯甲基丙二酸,  
2, 5-二羟基苯基丙酸,  
3, 4-二羟基苯甲基丙二酸,  
3, 4-二羟基苯基丙酸,  
3, 5-二羟基苯甲基丙二酸,  
3, 5-二羟基苯基丙酸,  
3-羟基-4-甲氧基苯基丙酸,  
3-羟基-4-甲氧基苯甲基丙二酸,  
4-甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
4-甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
4-羟基-3, 5-二甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
3, 4, 5-三甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3, 4, 5-三甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2, 4, 5-三甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2, 4, 5-三甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2, 3, 4-三甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2, 3, 4-三甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2, 3, 5-三甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2, 3, 5-三甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2, 3, 6-三甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2, 3, 6-三甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2, 4, 6-三甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2, 4, 6-三甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2, 4-二甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,

2,4-二甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2,3-二甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,3-二甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
2,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,5-二甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
3,4-二甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3,4-二甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3,5-二甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3,4,5-三羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3,4,5-三羟基苯基丙酸乙基酯,  
2,4,5-三羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,4,5-三羟基苯基丙酸乙基酯,  
2,3,4-三羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,3,4-三羟基苯基丙酸乙基酯,  
2,4-二羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,4-二羟基苯基丙酸乙基酯,  
2,3-二羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,3-二羟基苯基丙酸乙基酯,  
2,5-二羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
2,5-二羟基苯基丙酸乙基酯,  
3,4-二羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3,4-二羟基苯基丙酸乙基酯,  
3,5-二羟基苯甲基丙二酸二乙基酯,  
3,5-二羟基苯基丙酸乙基酯,  
3-羟基-4-甲氧基苯基丙酸乙基酯,  
3-羟基-4-甲氧基苯甲基丙二酸二乙基酯,

4-甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
4-甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
4-羟基-3,5-二甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
3,4,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
3,4,5-三甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,4,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,4,5-三甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,3,4-三甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,3,4-三甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,3,5-三甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,3,5-三甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,3,6-三甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,3,6-三甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,4,6-三甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,4,6-三甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,4-二甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,4-二甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,3-二甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,3-二甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
2,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
2,5-二甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
3,4-二甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
3,4-二甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
3,5-二甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
4-羟基-3-甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,  
4-羟基-3-甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
3,4,5-三羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,  
3,4,5-三羟基苯基丙酸苯乙基酯,

2, 4, 5-三羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

2, 4, 5-三羟基苯基丙酸苯乙基酯,

2, 3, 4-三羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

2, 3, 4-三羟基苯基丙酸苯乙基酯,

2, 4-二羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

2, 4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯,

2, 3-二羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

2, 3-二羟基苯基丙酸苯乙基酯,

2, 5-二羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

2, 5-二羟基苯基丙酸苯乙基酯,

3, 4-二羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

3, 4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯,

3, 5-二羟基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

3, 5-二羟基苯基丙酸苯乙基酯,

3-羟基-4-甲氧基苯基丙酸苯乙基酯,

3-羟基-4-甲氧基苯甲基丙二酸二苯乙基酯,

2-氰基-3, 3-二苯基丙酸乙基酯,

2-氰基-3, 3-二苯基丙酸 2-乙基己基酯,

2-氰基-3, 3-二苯基丙酸,

N, N' -双[3-(乙基二甲基铵)丙基]-2-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(乙基二甲基铵)乙基]-2-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(三甲基铵)丙基]-2-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(三甲基铵)乙基]-2-(4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(乙基二甲基铵)丙基]-2-(4-羟基-3-甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(乙基二甲基铵)乙基]-2-(4-羟基-3-甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(三甲基铵)丙基]-2-(4-羟基-3-甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

N, N' -双[3-(三甲基铵)乙基]-2-(4-羟基-3-甲氧基苯甲基)丙二酰胺氯化物,

低聚-和聚硅氧烷,其包括通过烯氧基官能键合的苯甲基丙二酸衍生物或苯基丙酸衍生物,例如 4-烯氧基苯甲基丙二酸二乙基酯。

### 实施例 3: 紫外线中氧化

图 1 展示了紫外线辐照时,4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯(得自实施例 1)的紫外谱变化。

这些曲线代表未受辐照的物质(暴露至 0 kJ/m<sup>2</sup>),辐照 15 分钟后(暴露至 86 kJ/m<sup>2</sup>)、辐照 65 分钟后(暴露至 373 kJ/m<sup>2</sup>)、辐照 235 分钟后(暴露至 1349 kJ/m<sup>2</sup>),和辐照 405 分钟后(暴露至 2325 kJ/m<sup>2</sup>)。在 Carry 300 bio 分光计上记录光谱。利用 Atlas Sun Test CPS,在 290-400 nm 范围具有紫外线特定玻璃滤光器的氙气灯,以 95.69 W/m<sup>2</sup> 功率,进行辐照。

仅 65 分钟后,UV-A 区域(范围 320-340nm 中 E<sub>max</sub>)中化合物紫外线吸收明显增加,其在辐照较长时间时进一步增加。

### 实施例 3a :在其它抗氧化剂的存在下紫外线中氧化

附图 2 展示了紫外线辐照时(参见实施例 3)乳液的 UV/VIS 光谱变化,所述乳液包含 0.5 重量% β-胡萝卜素和 4 重量% 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯(曲线 A 和 B),与包含 0.5 重量% β-胡萝卜素但是没有 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯(曲线 C 和 D)的乳液相比。

这些曲线代表未受辐照的乳液(曲线 A 和 C)和辐照 90 分钟后乳液(曲线 B 和 D)。在 Carry 50 光谱计上记录该光谱。利用具有紫

紫外线特定玻璃滤光器的 Atlas Sun Test CPS<sup>+</sup>氙气灯进行辐照。根据 4 次测定 (n=4) 得到结果。

对于包含 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯的辐照样品 (B), 在 UV-A 区域 (320-340nm 范围中  $E_{\max}$ ) 中反应产物吸收再次明显。然而, 此外能够看出该样品中  $\beta$ -胡萝卜素的吸收 (范围 440-480nm 中  $E_{\max}$ ) 明显强于辐照样品 D。因此, 本发明乳液中  $\beta$ -胡萝卜素的降解减少; 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯使  $\beta$ -胡萝卜素稳定。

#### 实施例 4 : 组合物

以下说明包含实施例 1 或 2 化合物的化妆品组合物的说明性配方。可以按照与所有本发明化合物相同的方式制备相应组合物。

此外, 指明可商购的化合物的 INCI 名称。

UV-Pearl, OMC 代表具有 INCI 名称的组合物:

水 (对于 EU: Aqua), 甲氧基肉桂酸乙基己基酯, 硅石, PVP, 氯苯甘油醚, BHT; 该组合物可从 Merck KGaA, Darmstadt 以商品名 Eusolex®UV Pearl<sup>TM</sup>OMC 商购。

表中指出的其它 UV-Pearls 各自具有类似成分, 用指出的紫外线滤光剂代替 OMC。

表 1: O/W 乳液 (数值以重量%表示)

|                              | 1-1      | 1-2      | 1-3      | 1-4      | 1-5      | 1-6      | 1-7      | 1-8      | 1-9      | 1-10     |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 二氧化钛                         |          | 2        | 5        |          |          |          |          |          |          | 3        |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯 | 5        | 3        | 2        | 1        | 2        | 1        | 2        | 1        | 1        | 1        |
| 氧化锌                          |          |          |          |          |          |          |          | 5        | 2        |          |
| UV-Pearl, OMC                | 30       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       |
| 二聚亚油酸聚甘油(3)酯                 | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 白蜂蜡                          | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      |
| 氯化蓖麻油                        | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 液体矿脂                         | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                  | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        | 7        |
| 月桂酸己酯                        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        |
| PVP/二十碳烯共聚物                  | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 丙二醇                          | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        |
| 硫酸镁                          | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      |
| 生育酚                          | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
| 生育酚醋酸酯                       | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
| 环状聚二甲基硅氧烷                    | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
| 对羟基苯甲酸丙酯                     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 对羟基苯甲酸甲酯                     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 水                            | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 1(续)

|                                         | 1-11     | 1-12     | 1-13     | 1-14     | 1-15     | 1-16     | 1-17     | 1-18     |
|-----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 二氧化钛                                    | 3        |          | 2        |          | 3        |          | 2        | 5        |
| 苯亚甲基丙二酸酯聚硅氧烷                            |          | 1        | 0.5      |          |          |          |          |          |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                        | 1        | 1        | 0.5      |          |          |          |          |          |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯            | 5        | 3        | 2        | 5        | 1        | 3        | 7        | 2        |
| 二聚亚油酸聚甘油(3)酯                            | 3        | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |
| 白蜂蜡                                     | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 0.3      | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 氢化蓖麻油                                   | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |          |          |          |          |
| 液体矿脂                                    | 7        | 7        | 7        | 7        |          |          |          |          |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                             | 7        | 7        | 7        | 7        |          |          |          |          |
| 月桂酸己酯                                   | 4        | 4        | 4        | 4        |          |          |          |          |
| PVP/二十碳烯共聚物                             | 2        | 2        | 2        | 2        |          |          |          |          |
| 丙二醇                                     | 4        | 4        | 4        | 4        |          |          |          |          |
| 硫酸镁                                     | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6      |          |          |          |          |
| 生育酚                                     | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |          |          |          |          |
| 生育酚醋酸酯                                  | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 环状聚二甲基硅氧烷                               | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |          |          |          |          |
| 对羟基苯甲酸丙酯                                | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 对羟基苯甲酸甲酯                                | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 二椰油基季戊四醇柠檬酸酯(和)脱水山梨糖醇倍半油酸酯(和)白蜂蜡(和)硬脂酸铝 |          |          |          |          | 6        | 6        | 6        | 6        |
| PEG-7 氢化蓖麻油                             |          |          |          |          | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 硬脂酸锌                                    |          |          |          |          | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 芥酸油基酯                                   |          |          |          |          | 6        | 6        | 6        | 6        |
| 油酸癸酯                                    |          |          |          |          | 6        | 6        | 6        | 6        |
| 聚二甲基硅氧烷                                 |          |          |          |          | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 缓血酸胺                                    |          |          |          |          | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 丙三醇                                     |          |          |          |          | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 尿囊素                                     |          |          |          |          | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 水                                       | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 1 (续)

|                                  | 1-19  | 1-20 | 1-21 | 1-22 | 1-23 | 1-24 | 1-25 | 1-26 | 1-27 | 1-28 | 1-29 |
|----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 二氧化钛                             |       | 2    | 5    |      |      |      |      |      |      | 3    | 3    |
| 苯亚甲基丙二酸酯聚硅氧烷                     |       |      |      | 1    |      |      |      |      | 1    | 1    |      |
| 亚甲基双苯并三唑基四甲基<br>丁基苯酚             |       |      |      |      |      | 1    | 2    | 1    |      |      | 1    |
| 氧化锌                              |       |      |      |      |      |      |      | 5    | 2    |      |      |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基<br>酯             | 5     | 5    | 5    | 5    | 7    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 8    |
| UV-Pearl, OCR                    |       | 10   |      |      |      |      |      |      |      |      | 5    |
| UV-Pearl, 乙基己基二甲基<br>PABA        |       |      | 10   |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲<br>基丙二酸二-2-乙基己基酯 | 2     | 4    | 5    | 6    | 3    | 1    | 6    | 10   | 1    | 2    | 5    |
| UV-Pearl, 水杨酸三甲环己<br>酯, BP-3     |       |      |      |      |      |      |      |      | 10   |      |      |
| UV-Pearl, 水杨酸乙基己酯,<br>BP-3       |       |      |      |      |      |      |      |      |      | 10   |      |
| BMDBM                            |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 2    |
| UV-Pearl OMC, 4-甲基苯亚<br>甲基樟脑     | 25    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 二聚亚油酸聚甘油 (3) 酯                   | 3     | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| 蜂蜡脑白质                            | 0.3   | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 氯化蓖麻油                            | 0.2   | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| 液体矿脂                             | 7     | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                      | 7     | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    | 7    |
| 月桂酸己酯                            | 4     | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| PVP/二十碳烯共聚物                      | 2     | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 丙二醇                              | 4     | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    |
| 硫酸镁                              | 0.6   | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  |
| 生育酚                              | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 生育酚醋酸酯                           | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 3,4-二羟基苯基丙酸苯乙基<br>酯              | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| 对羟基苯甲酸丙酯                         | 0.05  | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 对羟基苯甲酸甲酯                         | 0.15  | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| 水                                | 至 100 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

表 2: O/W 乳液, 数值以重量%表示

|                                       | 2-1      | 2-2      | 2-3      | 2-4      | 2-5      | 2-6      | 2-7      | 2-8      | 2-9      | 2-10     |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 二氧化钛                                  |          | 2        | 5        |          |          |          |          |          |          | 3        |
| 亚甲基双苯并三唑基四甲基丁基苯酚                      |          |          |          |          |          | 1        | 2        | 1        |          |          |
| 3,4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯                       |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          | 1        | 1        |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                      | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        | 2        |          |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯          | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 2-氟基-3,3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯               | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          | 2        | 1        |
| 4-甲基苯亚甲基樟脑                            | 2        |          | 3        |          | 4        |          | 3        |          | 2        |          |
| BMDBM                                 | 1        | 3        |          | 3        | 3        |          | 3        | 3        | 3        |          |
| 十八醇<br>(和) Steareth-7 (和) Steareth-10 | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 硬脂酸甘油酯<br>(和) Ceteth-20               | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 硬脂酸甘油酯                                | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 微晶蜡 (Microwax)                        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |
| 辛酸十六/十八烷酯                             | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                           | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        |
| 油酸油醇酯                                 | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        |
| 丙二醇                                   | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        |
| 硬脂酸甘油酯 SE                             |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 硬脂酸                                   |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 油梨                                    |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 对羟基苯甲酸丙酯                              | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 对羟基苯甲酸甲酯                              | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 缓血酸胺                                  |          |          | 1.8      |          |          |          |          |          |          |          |
| 水                                     | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 2 (续)

|                                       | 2-11     | 2-12     | 2-13     | 2-14     | 2-15     | 2-16     | 2-17     | 2-18     |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 二氧化钛                                  | 3        |          | 2        |          |          |          | 2        | 5        |
| 苯亚甲基丙二酸酯聚硅氧烷                          |          | 1        | 0.5      |          |          |          |          |          |
| 3,4-二羟基苯基丙酸苯乙基酯                       | 1        | 1        | 0.5      |          |          |          |          |          |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯          |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          |
| 2-氰基-3,3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯               | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        |
| 5,6,7-三羟基黄酮                           | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                      | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          |
| 氧化锌                                   |          |          | 2        |          |          |          |          |          |
| UV-Pearl, OMC                         | 15       | 15       | 15       | 30       | 30       | 30       | 15       | 15       |
| 4-甲基苯亚甲基樟脑                            |          |          |          | 3        |          |          |          |          |
| BMDBM                                 |          |          |          | 1        |          |          |          |          |
| 苯基苯并咪唑磺酸                              |          |          |          |          | 4        |          |          |          |
| 十八醇<br>(和) Steareth-7 (和) Steareth-10 | 3        | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |
| 硬脂酸甘油酯 (和) Ceteth-20                  | 3        | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |
| 硬脂酸甘油酯                                | 3        | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |
| 微晶蜡                                   | 1        | 1        | 1        | 1        |          |          |          |          |
| 辛酸十六/十八烷酯                             | 11.5     | 11.5     | 11.5     | 11.5     |          |          |          |          |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                           | 6        | 6        | 6        | 6        | 14       | 14       | 14       | 14       |
| 油酸油醇酯                                 | 6        | 6        | 6        | 6        |          |          |          |          |
| 丙二醇                                   | 4        | 4        | 4        | 4        |          |          |          |          |
| 硬脂酸甘油酯 SE                             |          |          |          |          | 6        | 6        | 6        | 6        |
| 硬脂酸                                   |          |          |          |          | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 油梨                                    |          |          |          |          | 8        | 8        | 8        | 8        |
| 对羟基苯甲酸丙酯                              | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 对羟基苯甲酸甲酯                              | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 缓血酸胺                                  |          |          |          |          | 1.8      |          |          |          |
| 丙三醇                                   |          |          |          |          | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 水                                     | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 2 (续)

|                                                     | 2-19     | 2-20     | 2-21     | 2-22     | 2-23     | 2-24     | 2-25     | 2-26     | 2-27     | 2-28     |
|-----------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 二氧化钛                                                |          |          |          |          |          |          | 3        | 3        |          | 2        |
| 苯亚甲基丙二酸酯聚硅氧烷                                        | 1        | 2        |          |          |          | 1        | 1        |          | 1        | 0.5      |
| 7, 8, 3', 4'-四羟基黄酮                                  |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          | 1        | 1        |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                                    | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        | 2        |          |
| 2-氟基-3, 3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯                            | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯                       | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          | 2        | 1        |
| 3, 4-二羟基-苯基丙酸苯乙基酯                                   |          |          | 1        | 2        | 1        |          |          | 1        | 1        | 0.5      |
| 氧化锌                                                 |          |          |          |          | 5        | 2        |          |          |          | 2        |
| UV-Pearl, OMC                                       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                                         | 14       | 14       | 14       | 14       | 14       | 14       | 14       | 14       | 14       | 14       |
| 油酸油醇酯                                               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 丙二醇                                                 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 硬脂酸甘油酯 SE                                           | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        | 6        |
| 硬脂酸                                                 | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 油梨                                                  | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        |
| 对羟基苯甲酸丙酯                                            | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 对羟基苯甲酸甲酯                                            | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 硬脂酸甘油酯, Ceteareth-20, Ceteareth-10, 十六/十八醇, 棕榈酸十六醇酯 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| Ceteareth-30                                        |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 二辛酰基醚                                               |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 丙三醇                                                 | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 水                                                   | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 3: 凝胶, 数值以重量%表示

|                                     | 3-1      | 3-2      | 3-3      | 3-4      | 3-5      | 3-6      | 3-7      | 3-8      | 3-9      | 3-10     |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| A=含水凝胶                              |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 二氧化钛                                |          | 2        | 5        |          |          |          |          |          |          | 3        |
| 5, 6, 7-三羟基黄酮                       |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          | 1        | 1        |
| 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯       | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        | 2        |          |
| 2-氧基-3, 3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯            | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                    | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          | 2        | 1        |
| 苯亚甲基丙二酸酯聚硅氧烷                        |          |          | 1        | 1        | 2        |          |          |          | 1        | 1        |
| 亚甲基双苯并三唑基四甲基丁基苯酚                    |          | 1        |          |          |          | 1        | 2        | 1        |          |          |
| 氧化锌                                 |          |          |          | 2        |          |          |          | 5        | 2        |          |
| UV-Pearl, 甲氧基肉桂酸乙基己基酯               | 30       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       |
| 4-甲基苯亚甲基樟脑                          |          |          |          |          | 2        |          |          |          |          |          |
| 丁基甲氧基二苯甲酰甲烷                         |          | 1        |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 苯基苯并咪唑磺酸                            |          |          | 4        |          |          |          |          |          |          |          |
| Prunus Dulcis                       | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 生育酚醋酸酯                              | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
| 三(辛酸/癩酸)甘油酯                         | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 辛基十二烷醇                              | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| 油酸癩酯                                | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        | 2        |
| PEG-8(和)生育酚(和)棕榈酸抗坏血酸酯(和)抗坏血酸(和)柠檬酸 | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 山梨醇                                 | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        | 4        |
| 聚丙烯酰胺(和)C13-14 异链烷烃(和)Laureth-7     | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        | 3        |
| 对羟基苯甲酸丙酯                            | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     | 0.05     |
| 对羟基苯甲酸甲酯                            | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 缓血酸胺                                |          |          | 1.8      |          |          |          |          |          |          |          |
| 水                                   | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 3 (续)

|                                     | 3-11     | 3-12     | 3-13     | 3-14     | 3-15     | 3-16     | 3-17     | 3-18     |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| a=含水凝胶                              |          |          |          | a        | a        | a        | a        | a        |
| 二氧化钛                                | 3        |          | 2        |          |          |          |          |          |
| 苯亚甲基丙二酸酯聚硅氧烷                        |          | 1        | 0.5      | 1        | 2        |          |          |          |
| 亚甲基双苯并三唑基四甲基丁基苯酚                    | 1        | 1        | 0.5      |          |          | 1        | 2        | 1        |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯        |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                    | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        |
| 2-氟基-3,3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯             | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 6,3',4'-三羟基黄酮                       | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          |
| 氧化锌                                 |          |          | 2        |          |          |          |          |          |
| UV-Pearl, 甲氧基肉桂酸乙基己基酯               | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       | 15       |
| Prunus Dulcis                       | 5        | 5        | 5        |          |          |          |          |          |
| 生育酚醋酸酯                              | 0.5      | 0.5      | 0.5      |          |          |          |          |          |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                         | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |          |
| 辛基十二烷醇                              | 2        | 2        | 2        |          |          |          |          |          |
| 油酸癸酯                                | 2        | 2        | 2        |          |          |          |          |          |
| PEG-8(和)生育酚(和)棕榈酸抗坏血酸酯(和)抗坏血酸(和)柠檬酸 | 0.05     | 0.05     | 0.05     |          |          |          |          |          |
| 山梨醇                                 | 4        | 4        | 4        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 聚丙烯酰胺(和)C13-14 异链烷烃(和)Laureth-7     | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |          |
| 卡波姆                                 |          |          |          | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
| 对羟基苯甲酸丙酯                            | 0.05     | 0.05     | 0.05     |          |          |          |          |          |
| 对羟基苯甲酸甲酯                            | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 尿囊素                                 |          |          |          | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 缓血酸胺                                |          |          |          | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      |
| 水                                   | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 3 (续)

|                               | 3-19     | 3-20     | 3-21     | 3-22     | 3-23     | 3-24     | 3-25     | 3-26     | 3-27     | 3-28     |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 7, 8, 3', 4' -四羟基黄酮           |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          | 1        | 1        |
| 4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯 | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        | 2        |          |
| 2-氟基-3, 3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯      | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯              | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          | 2        | 1        |
| UV-Pearl, OMC                 | 30       | 30       | 15       | 15       | 15       | 11       | 12       | 15       | 15       | 15       |
| 苯基苯并咪唑磺酸                      |          | 4        | 4        |          |          |          |          |          |          |          |
| 山梨醇                           | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 卡波姆                           | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
| 对羟基苯甲酸丙酯                      |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 对羟基苯甲酸甲酯                      | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 尿囊素                           | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 缓血酸胺                          | 2.4      | 4.2      | 4.2      | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      |
| 水                             | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

表 3 (续)

|                                     | 3-29     | 3-30     | 3-31     | 3-32     | 3-33     | 3-34     | 3-35     | 3-36     |
|-------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4-羟基苯基丙酸 2-乙基己基酯                    |          |          |          | 1        | 2        |          |          |          |
| 2-氟基-3,3-二苯基丙酸二-2-乙基己基酯             | 1        | 3        |          | 2        |          | 5        |          | 5        |
| 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 5,6,7-三羟基黄酮                         | 1        | 5        | 4        |          | 6        |          | 7        |          |
| UV-Pearl, OMC                       | 15       | 10       |          | 10       | 10       | 10       | 15       | 10       |
| UV-Pearl, OCR                       |          |          | 10       |          |          |          |          |          |
| UV-Pearl, OMC, 亚甲基双-苯并三唑基四甲基丁基苯酚    |          | 7        |          | 6        |          |          |          |          |
| UV-Pearl, 水杨酸乙基己基酯, BMDBM           |          |          | 10       |          |          |          |          |          |
| 苯基二苯并咪唑四磺酸二钠                        |          | 3        |          |          |          | 3        |          | 3        |
| 苯基苯并咪唑磺酸                            |          | 2        |          |          | 2        | 3        |          | 3        |
| Prunus Dulcis                       | 5        | 5        | 5        |          |          |          |          |          |
| 生育酚醋酸酯                              | 0.5      | 0.5      | 0.5      |          |          |          |          |          |
| 三(辛酸/癸酸)甘油酯                         | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |          |
| 辛基十二烷醇                              | 2        | 2        | 2        |          |          |          |          |          |
| 油酸癸酯                                | 2        | 2        | 2        |          |          |          |          |          |
| PEG-8(和)生育酚(和)棕榈酸抗坏血酸酯(和)抗坏血酸(和)柠檬酸 | 0.05     | 0.05     | 0.05     |          |          |          |          |          |
| 山梨醇                                 | 4        | 4        | 4        | 5        | 5        | 5        | 5        | 5        |
| 聚丙烯酰胺(和)C13-14 异链烷烃(和)Laureth-7     | 3        | 3        | 3        |          |          |          |          |          |
| 卡波姆                                 |          |          |          | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      | 1.5      |
| 对羟基苯甲酸丙酯                            | 0.05     | 0.05     | 0.05     |          |          |          |          |          |
| 对羟基苯甲酸甲酯                            | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     | 0.15     |
| 尿囊素                                 |          |          |          | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |
| 缓血酸胺                                |          |          |          | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      | 2.4      |
| 水                                   | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 | 至<br>100 |

## 实施例 5: 睫毛油

| 成分                                               | [ % ] |
|--------------------------------------------------|-------|
| A                                                |       |
| 珠光颜料                                             | 20.00 |
| B                                                |       |
| CETEARETH-25                                     | 1.80  |
| 十六/十八醇                                           | 5.00  |
| 聚二甲基硅氧烷                                          | 1.00  |
| 苯氧乙醇、对羟基苯甲酸丁酯、<br>对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、<br>对羟基苯甲酸甲酯 | 0.50  |
| C                                                |       |
| AQUA (水)                                         | 至 100 |
| POLYQUATERNIUM-16                                | 3.0   |
| 丙二醇                                              | 1.80  |
| 式 IB-IAH 化合物                                     | 0.5   |
| D                                                |       |
| AQUA (水)                                         | 9.50  |
| 羟基丙基纤维素                                          | 0.50  |
| E                                                |       |
| AQUA (水)                                         | 9.50  |
| 硅酸铝镁                                             | 0.50  |
| 咪唑烷基脲                                            | 0.30  |

## 制备方法:

加热相 B 至 75℃, 相 C 至 80℃。搅拌下缓慢地将相 B 加入相 C。搅拌下冷却至 65℃, 并匀化。冷却至 40℃, 并在搅拌下将相 D、E 和 F 加入相 B/C, 并再次匀化。现在搅拌下添加珠光颜料。冷却至室温, 并调节 pH 至 6.0-6.5。

可以类似地制备具有下列改变的睫毛油组合物:

|                   |     |
|-------------------|-----|
| POLYQUATERNIUM-16 | 0   |
| 式 IB-IAH 化合物      | 4.0 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| POLYQUATERNIUM-16 | 0.5 |
| 式 IB-IAH 化合物      | 3.0 |

|                   |   |
|-------------------|---|
| POLYQUATERNIUM-16 | 1 |
| 式 IB-IAH 化合物      | 3 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| POLYQUATERNIUM-16 | 1   |
| 式 IB-IAH 化合物      | 3.5 |

|                   |   |
|-------------------|---|
| POLYQUATERNIUM-16 | 2 |
| 式 IB-IAH 化合物      | 2 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| POLYQUATERNIUM-16 | 1.5 |
| 式 IB-IAH 化合物      | 1   |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| POLYQUATERNIUM-16 | 2.5 |
| 式 IB-IAH 化合物      | 1.5 |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| POLYQUATERNIUM-16 | 1   |
| 式 IB-IAH 化合物      | 2.5 |

### 实施例 6: 包含 IR3535®的调理剂

| 成分            | [ % ] |
|---------------|-------|
| A             |       |
| 乙酰氨基丙酸乙基丁基酯   | 10.00 |
| PVP/VA 共聚物    | 4.00  |
| 香水            | 0.30  |
| QUATERNIUM-80 | 1.0   |
| PEG-40 氢化蓖麻油  | 1.00  |
| 醇             | 15.00 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.0 % |
| B             |       |
| 十六烷基三甲基氯化铵    | 0.50  |
| AQUA (水)      | 至 100 |
| C             |       |
| 椰油酰胺基丙基甜菜碱    | 4.00  |

制备方法: 单独地搅拌相 A 和 B。搅拌下将相 B 加入相 A。添加相 C。

可以类似地制备具有下列改变的调理剂组合物:

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 1.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 0   |
| 式 IB-IAH 化合物  | 3.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 1.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.0 |
|---------------|-----|

|              |     |
|--------------|-----|
| 式 IB-IAH 化合物 | 1.5 |
|--------------|-----|

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 3.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 0.5 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 1.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 3.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.5 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 1.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 1.8 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.1 |

#### 实施例 7: 包含珠光颜料的头发调理剂

|                                            |       |
|--------------------------------------------|-------|
| 成分                                         | [ % ] |
| A                                          |       |
| 珠光颜料                                       | 3.00  |
| 乙二胺四乙酸二钠                                   | 0.05  |
| AQUA (水)                                   | 至 100 |
| B                                          |       |
| 十六 / 十八 醇 , BEHENTRIMONIUM<br>METHOSULFATE | 5.00  |
| 辛基十二烷醇                                     | 1.10  |
| 十六烷醇                                       | 1.00  |
| 丙三醇                                        | 1.00  |

|                                                |      |
|------------------------------------------------|------|
| 二十二烷基三甲基氯化铵                                    | 0.70 |
| 甲氧基 PEG/PPG-7/3 氨基丙基聚二甲<br>基硅氧烷                | 0.70 |
| QUATERNIUM-80                                  | 1.0  |
| 式 IB-IAH 化合物                                   | 2.0  |
| C                                              |      |
| COCODIMONIUM HYDROXYPROPYL<br>SILICAMINO ACIDS | 0.70 |
| 苯氧基乙醇、苯甲酸、脱氢乙酸                                 | 0.40 |
| 柠檬酸                                            | 0.20 |
| 香料                                             | 0.60 |

#### 制备方法:

在相 A 水中分散珠光颜料和 Titriplex III。将相 A 和 B 的成分加热至 75℃。搅拌下将相 B 加入相 A，并匀化。冷却至 40℃，并添加相 C 的成分。冷却至 30℃，再匀化约 30 秒。调节 pH 至 3.6-4.0。

注意：推荐的珠光颜料是得自 Merck 的 TIMIRON®银颜料和 TIMIRON®干涉颜料。

可以类似于实施例 7 制备具有下列改变的调理剂组合物:

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 1.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 0   |
| 式 IB-IAH 化合物  | 3.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 1.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 1.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 3.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 0.5 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 1.0 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 3.0 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 2.5 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 1.5 |

|               |     |
|---------------|-----|
| QUATERNIUM-80 | 1.8 |
| 式 IB-IAH 化合物  | 2.1 |

## 附图指示

### 图 1a 和 1b:

图 1(图 1b 代表图 1a 的细节)展示了紫外线辐照时 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯的紫外谱变化(参见实施例 3): 这些曲线代表未受辐照的物质(暴露至  $0 \text{ kJ/m}^2$ ), 辐照 15min 后(暴露至  $86 \text{ kJ/m}^2$ ), 辐照 65 分钟后(暴露至  $373 \text{ kJ/m}^2$ ), 辐照 235 分钟后(暴露至  $1349 \text{ kJ/m}^2$ ) 以及辐照 405 分钟后(暴露至  $2325 \text{ kJ/m}^2$ )。在 Carry 300 bio 分光计上记录光谱。利用 Atlas Sun Test CPS, 在 290 - 400 nm 范围具有紫外线特定玻璃滤光器的氙气灯, 以  $95.69 \text{ W/m}^2$  功率进行辐照。结果得自 4 次重复测量( $n=4$ )。

### 图 2:

图 2 展示了紫外线辐照时, 包含 0.5 重量%  $\beta$ -胡萝卜素和 4 重量% 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯的乳液 UV/VIS 光谱变化(曲线 A 和 B), 与包含 0.5 重量%  $\beta$ -胡萝卜素、但是没有 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲基丙二酸二-2-乙基己基酯(曲线 C 和 D)的乳液(参见实施例 3a)相比较: 这些曲线代表未辐射乳液(曲线 A 和 C)和辐照 90 分钟后乳液(曲线 B 和 D)。在 Carry 300 bio 分光计上记录光谱。利用 Atlas Sun Test CPS, 在 290 - 400 nm 范围具有紫外线特定玻璃滤光器的氙气灯, 以  $95.69 \text{ W/m}^2$  功率进行辐照。结果得自 4 次重复测量( $n=4$ )。

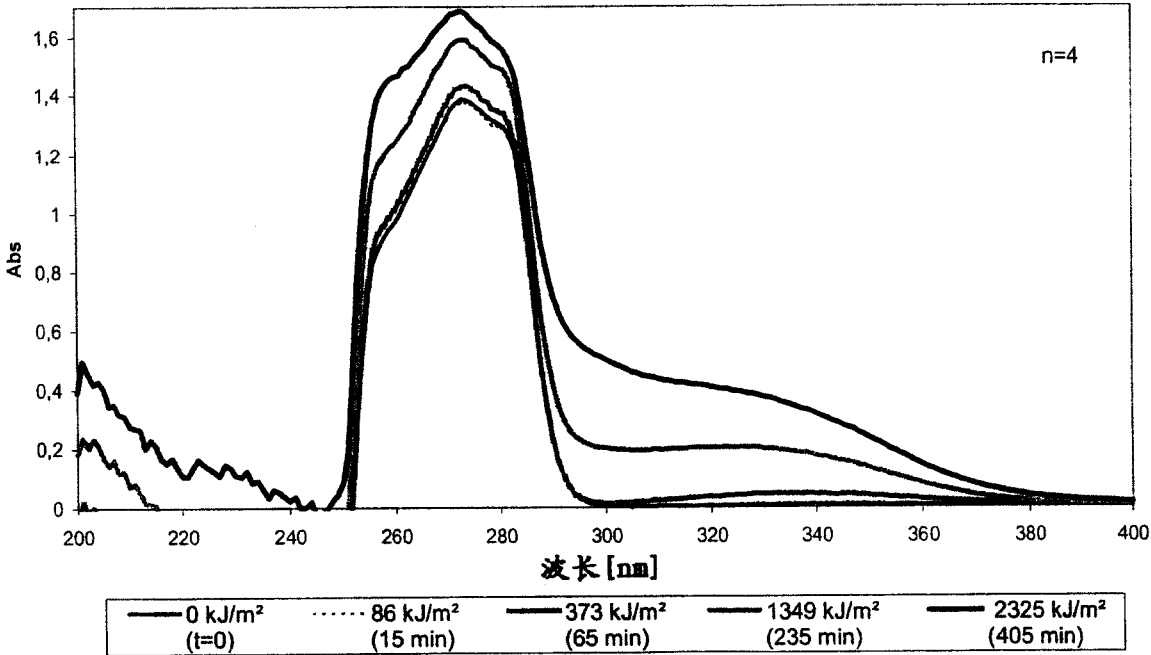


图 1a

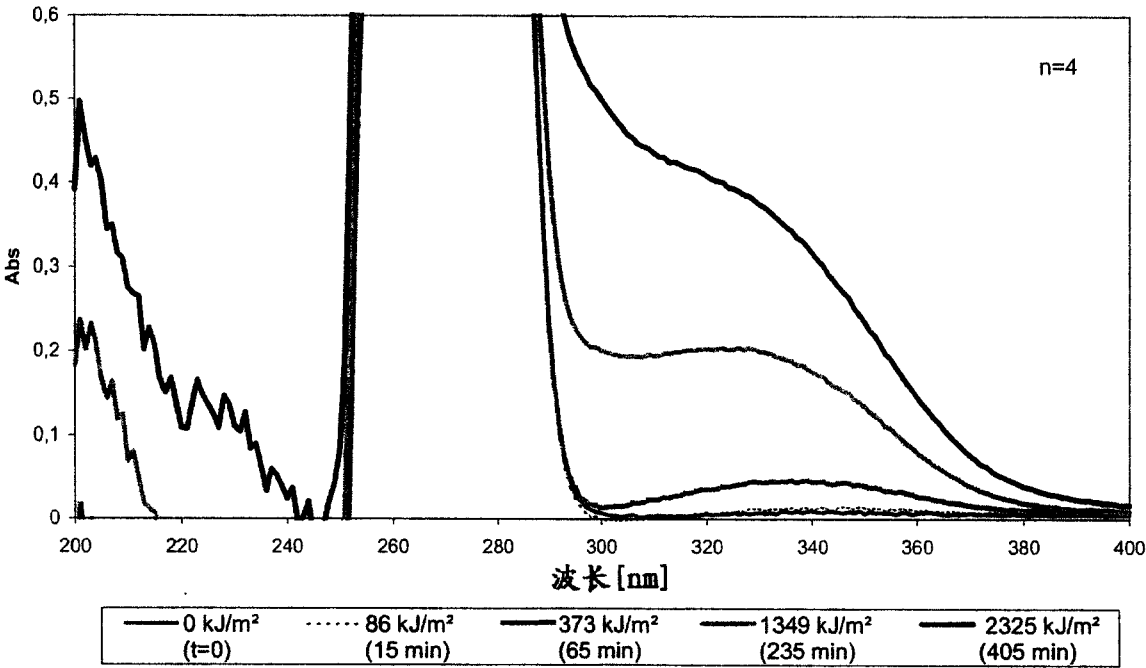


图 1b

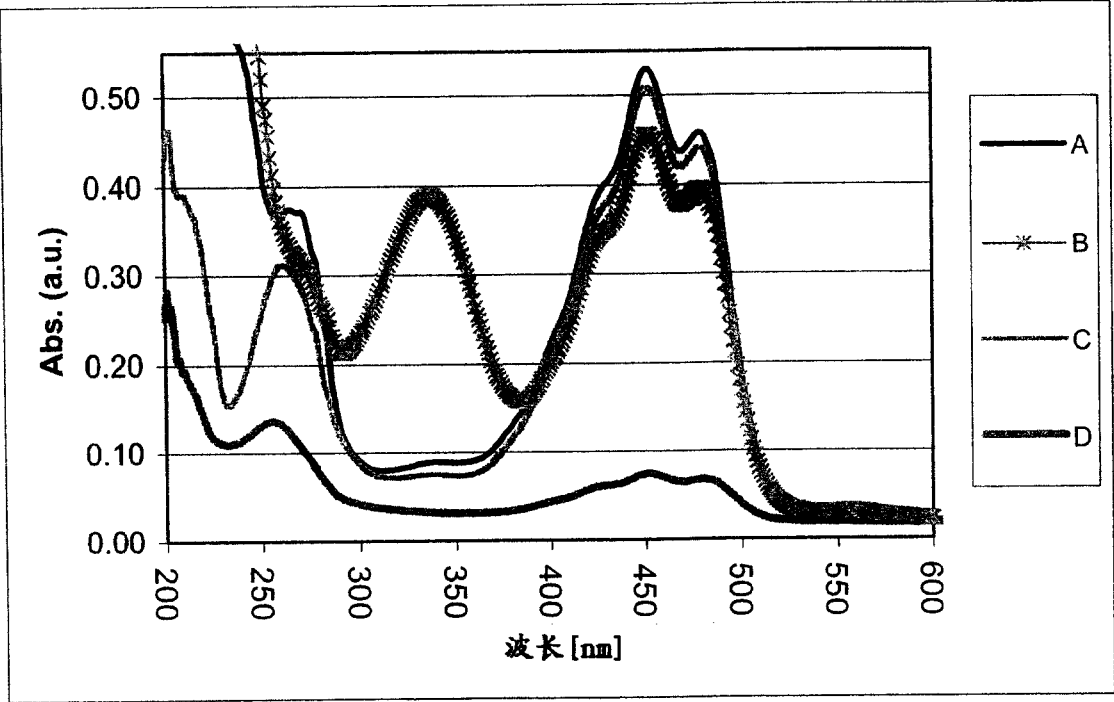


图2