



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I598375 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 09 月 11 日

(21)申請案號：102122895

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G63/20 (2006.01)

C08G63/60 (2006.01)

C09D5/32 (2006.01)

A61K8/85 (2006.01)

A61Q1/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/28 美國

61/665,430

2013/03/13 美國

13/799,193

(71)申請人：壯生和壯生消費者公司 (美國) JOHNSON & JOHNSON CONSUMER COMPANIES, INC. (US)

美國

(72)發明人：雷芬斯 克里斯托弗 LEVINS, CHRISTOPHER G. (US)；拿森 阿魯那 NATHAN, ARUNA (US)；達利 蘇珊 DALY, SUSAN (US)

(74)代理人：林秋琴；陳彥希；何愛文

(56)參考文獻：

US 2011/0104078A1

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 41 頁

(54)名稱

紫外線輻射吸收性聚合物

ULTRAVIOLET RADIATION ABSORBING POLYMERS

(57)摘要

本發明包括一種紫外線輻射吸收性聚合物組成物，其包括含有 UV 發色基的聚合物，如說明書中所描述及申請專利之範圍，一單甘油酯及一含有 UV 發色基之多元酸單體的反應產物。

The present invention includes an ultraviolet radiation absorbing polymer composition that includes polymers containing a UV-chromophore, as described in the specification and as claimed the reaction product of a monoglyceride and a poly-acid monomer containing a UV-chromophore.

發明摘要

※ 申請案號： 102122895

※ 申請日： 102/06/27

※IPC 分類：

C08G 63/20 (2006.01)
C08G 63/60 (2006.01)
C09D 5/32 (2006.01)
A61K 8/85 (2006.01)
A61Q 1/00 (2006.01)

【發明名稱】

紫外線輻射吸收性聚合物

ULTRAVIOLET RADIATION ABSORBING POLYMERS

【中文】

本發明包括一種紫外線輻射吸收性聚合物組成物，其包括含有 UV 發色基的聚合物，如說明書中所描述及申請專利之範圍，一單甘油酯及一含有 UV 發色基之多元酸單體的反應產物。

【英文】

The present invention includes an ultraviolet radiation absorbing polymer composition that includes polymers containing a UV-chromophore, as described in the specification and as claimed the reaction product of a monoglyceride and a poly-acid monomer containing a UV-chromophore.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

紫外線輻射吸收性聚合物

ULTRAVIOLET RADIATION ABSORBING POLYMERS

【0001】 本申請案主張 2012 年 6 月 28 號所申請之美國臨時申請案第 61/665430 號的優先權，該案之整份揭露文件為了所有目的併入本文中做為參考。

【技術領域】

【0002】 本發明係關於帶有一發色基且適合用來吸收紫外線輻射的聚合物。

【先前技術】

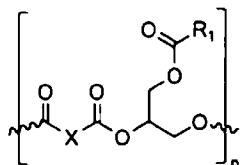
【0003】 皮膚癌是重要的公共健康議題，在美國 50% 的癌症診斷案例為皮膚癌。紫外線輻射 (UV) 可引起分子及細胞層次的損傷，且被認為是造成細胞癌的主要環境因子。長時間曝露於紫外線 (例如來自於太陽的紫外線)，可導致形成光線性皮膚病及紅斑，並提高皮膚癌 (例如黑色素瘤) 的風險，與加速皮膚老化的過程 (例如失去皮膚彈性及產生皺紋)。

【0004】 UV 曝露的損害效應可藉由局部施予防曬劑而抑制，該防曬劑含有吸收、反射或散射 UV 的化合物，該 UV 範圍一般在光譜的 UVA (波長約為 320 到 400 nm) 或 UVB (波長約為 290 到 320 nm) 範圍內。市售可獲得多種防曬劑化合物，分別具有不同屏蔽身體不受紫外光照射的能力。

【0005】 已有建議指出使用高分子量的防曬劑分子可減低防曬劑分子穿透表皮層。然而，本案發明人體認到較佳為擁有全新的聚合物防曬劑化合物 (紫外線輻射吸收性聚合物)，以提供任何各種益處，例如較佳的 UV 防護。

【發明內容】

【0006】 本發明包括紫外線輻射吸收性聚合物，其包括一重複單元如以下所示：



其中 X 包含一 UV 吸收性發色基，且 R₁ 係一具有數量在 4 及 30 之間的碳原子的飽和或不飽和烴部分；紫外線輻射吸收性聚合物，其包括單甘油酯及含有 UV 發色基之多元酸單體的反應產物，及組成物，其包括本發明之紫外線輻射吸收性聚合物及一化妝品可接受之載體。

【圖式簡單說明】 無**【實施方式】**

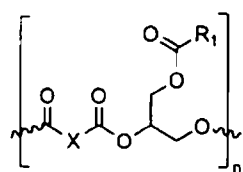
【0007】 據信熟習該項技術領域者基於本說明書中的說明，可最大程度利用本發明。下列具體實施例僅解讀為說明性，並且其不會以任何方式限制本揭露文件的其餘內容。除非另有定義，本說明書中所用之所有技術與科學用語的定義，均與本發明所屬技術領域中具有通常知識者所一般理解的定義相同。又，本文提及之所有刊物、專利申請案、專利及其他參考文獻均以引用方式併入本說明書中。

UV 吸收性聚合物

【0008】 本發明之實施例係關於包括紫外線輻射吸收性聚合物（即「UV 吸收性聚合物」）的聚合物組成物。「UV 吸收性聚合物」意指一種吸收在紫外光譜部分（波長在 290 及 400 nm 之間）之輻射能的聚合物。該 UV 吸收性聚合物組成物具有

之分子量 (M_w)，或許適合用來減低或預防該 UV 發色基吸收穿越皮膚。根據一實施例，適合該 UV 吸收性聚合物的分子量為大於 500 之 M_w 。在一實施例中， M_w 係在約 500 至約 50,000 範圍中。在另一實施例中，該 UV 吸收性聚合物組成物具有約 4000 至約 12,000 的 M_w 。

【0009】 根據本發明之一態樣，該聚合物組成物包括一 UV 吸收聚合物，其具有如以下式 1A 所顯示之重複單元：



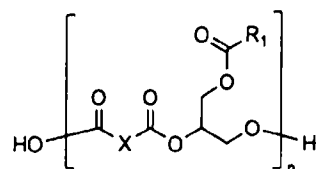
式 1A

【0010】 「重複單元」如本文之定義及技術領域所習知，係指包含巨分子、寡聚合物、嵌段聚合物或鏈狀聚合物之必要結構部分的最小原子或原子團（如有的話，帶有側原子或側基），其之重複構成規則巨分子、規則寡聚合物分子、規則嵌段聚合物或規則鏈狀聚合物。

【0011】 在式 1A 中，X 包含一 UV 吸收性部分，或帶有側 UV 吸收性部分（UV 發色基）的結構，例如 UVA 吸收性部分。 R_1 係一具有數量在 4 及 30 之間的碳原子的飽和或不飽和烴部分；在一實施例中，碳原子的數量係在 12 及 18 之間。再者，下標「n」代表在聚合物鏈中的重複單元數量。

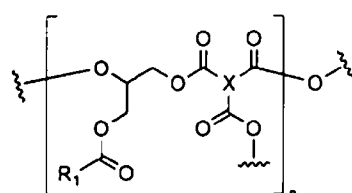
【0012】 該 UV 發色基可為聚合物骨幹的部分，或在聚合物骨幹的側邊。技術領域中具有通常知識者將可理解到，「骨幹」一般代表聚合物分子具有最大數量之連續且共價鍵結之原子的部分。其他較小的共價鍵結原子之基團，被視為從該骨幹分枝出來的側基。

【0013】 根據一實施例，該 UV 吸收性聚合物組成物包括一聚合物，其具有如以下式 I 所顯示的結構。



式 I

【0014】 根據另一實施例，該 UV 吸收性聚合物組成物包括一分枝聚合物，顯示於以下式 II。



式 II

【0015】 一些 UV 發色基具有適合用來共價連接到聚合物的單官能基。彼等官能基的實例包括但不限於：羧酸、胺、醇、硫醇及異氰酸酯。彼等 UV 發色基可如式 I 及式 II 所繪示，作為側基利用多種方法共價連接到聚合物。本文描述二個實施例：共價連接 UV 發色基到一聚合物骨幹，及聚合帶有側 UV 發色基之單體。

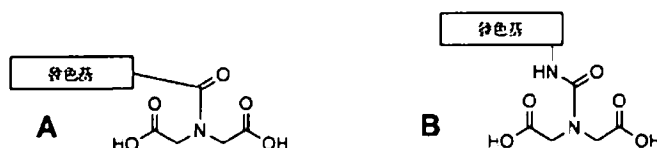
【0016】 根據另一實施例，該 UV 吸收性聚合物組成物係單甘油酯及含有 UV 發色基之多元酸單體的反應產物。在一實施例中，該 UV 發色基含有共價連接到該聚合物上互補官能基的單官能基。在一實施例中，一聚合物係經由單甘油酯與含有額外官能基之多元酸單體（即具有至少二個羧酸基團）的聚縮作用所合成。該額外官能基被結合到該聚合物中，並提供用來將 UV 發色基共價連接到該聚合物的位置。作為 UV 發色基共價連接位置的官能基實例包括但不限於：共軛烯烴、胺、醇及羧酸。

【0017】 單甘油酯在本文中定義為含有單長鏈的甘油衍生物。例如：從 4 個碳原子到多達且包括 30 個碳原子的烷基酯，如從 12 個碳原子到多達且包括 18 個碳原子的烷基酯。合適的單甘油酯包括但不限於：甘油單硬脂酸酯、甘油單十六酸酯、甘油單十四酸酯、甘油單癸酸酯 (glycerol monocaprate)、甘油單癸酸酯 (glycerol monodecanoate)、甘油單月桂酸甘 (glycerol monolaurate)、甘油單亞麻油酸單酯 (glycerol monolinolate)、甘油單油酸酯 (glycerol monooleate) 及其組合。在一實施例中，該單甘油酯係甘油單月桂酸甘。

【0018】 帶有共軛烯烴官能基之多元酸單體的實例包括順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸及甲基順丁烯二酸。以胺或硫醇官能基化的 UV 發色基 (例如) 可經由共軛加成反應共價鍵結到彼等聚合物中的烯烴基上。含有胺或氫氧基之聚合物係藉由單甘油酯與含有胺或氫氧官能基之多元酸單體的聚縮作用而合成。利用技術領域中具有通常知識者所習知的保護基遮蔽該胺或氫氧基，以避免干擾聚合反應。該保護基在聚合作用後被移除。以含有自由氫氧基或胺基的聚合物而言，含有羧酸酯基團的 UV 發色基可利用多種技術領域中具有通常知識者所熟悉的方法共價連接到該聚合物。縮合劑可用來在 UV 發色基與羧酸及聚合物的胺基或氫氧基之間形成共價鍵，分別係產生醯胺鍵及酯鍵；在一實施例中，該縮合劑係 *N*-(3-二甲胺丙基)-*N'*-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽。UV 發色基之羧酸亦可利用過渡金屬催化劑經由酯鍵連接到聚合物上的氫氧基。在一實施例中，該催化劑係乙基己酸錫 (II)。UV 發色基亦可藉由轉化 UV 發色基羧酸成為相對應的酸氯化物而連接到聚合物。該酸氯化物分別與官能性聚合物成形醯胺鍵或酯鍵上的胺基或氫氧基反應。在一實施例中，此轉化成酸氯化物的作用係利用亞硫醯氯執行。UV 發色基羧酸亦可經由醯疊氮中間物的庫爾提斯重排反

應轉化成異氰酸酯。該 UV 發色基異氰酸酯分別與官能性聚合物成形脲鍵或胺甲酸酯鍵上的胺基或氫氧基反應。

【0019】 在該第二實施例中，該含有單官能基的 UV 發色基係經化學修飾。該修飾作用的產物含有二或更多個羧酸官能基，且可參與和單甘油酯的聚縮聚合作用。可用來化學修飾 UV 發色基以產生帶有多個羧酸基之結構的分子包括但不限於：亞胺二乙酸、胺基間苯二甲酸、麩胺酸及胺基丙二酸。在一實施例中，可用來產生帶有多個羧酸基之結構的分子係亞胺二乙酸。含有羧酸之 UV 發色基與亞胺二乙酸的反應產物在式 III 中由結構「A」表示。技術領域中具有通常知識者將認可，由結構「A」所代表的分子可藉由利用多種方法（包括縮合劑）活化 UV 發色基上的羧酸，及利用如亞硫醯氯的氯化劑進行活化作用而合成。此外，UV 發色基上的羧酸可經由醯疊氮中間物的庫爾提斯重排反應轉化成異氰酸酯。此異氰酸酯與亞胺二乙酸之胺的反應將產生一種由式 III 中結構「B」所代表的產物。

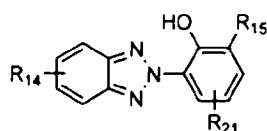


式 III

【0020】 合適的 UV 發色基包括彼等具有 UVA 輻射之吸收能力者；其他合適的 UV 發色基係彼等在 UVB 區域內具有吸收能力者。在一實施例中，該 UV 發色基在 UVA 及 UVB 區域中均可吸收。在一實施例，當該 UV 吸收性聚醚被鑄成薄膜，可以創造在至少約 $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 之波長範圍中測量為至少一個波長的莫耳消光係數，較佳為至少約 $2000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，更加為至少約 $4000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。在一實施例中，在此部分光譜中的至少 40% 波長，莫耳消光係數係至少約 $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。吸收 UVA 的 UV 發色基實例包括三唑，例如苯并三唑；樟腦，例如苯亞

甲基樟腦及其衍生物（例如對苯二亞甲基二樟腦磺酸）；二苯甲醯甲烷及彼等之衍生物。三唑意指含有一帶有二個碳原子及三個氮原子的五員雜環的部分。

【0021】 在一實施例中，該 UV 發色基係苯并三唑，例如提供耐光性及強 UV-A 吸收能力的帶有式 IV 所表示之結構的苯并三唑：



式 IV

其中 R_{14} 係獨立選自由氫、 C_1 - C_{20} 烷基、烷氧基、醯基、烷氧基、烷胺基及鹵素組成之群組； R_{15} 係獨立選自由氫、 C_1 - C_{20} 烷基、烷氧基、醯基、烷氧基及烷胺基組成之群組；且 R_{21} 係選自 C_1 - C_{20} 烷基、烷氧基、醯基、烷氧基及烷胺基。 R_{15} 或 R_{21} 基團的任一者可包括官能基，使得其可連接到聚合物或參與縮聚反應。式 IV 之單體化合物被描述於美國專利第 5,869,030 號，並包括但不限於亞甲基雙苯並三唑基四甲基丁酚（methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol）（一種以商品名 TINSORB M 由 BASF Corporation, Wyandotte, Michigan 販售的化合物）。在一實施例中，該 UV 吸收性三唑係一種 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)丙酸與聚乙二醇 300 的酯交換產物，商業上可獲得的商品名為 TINUVIN 213，亦可自 BASF 獲得。在另一實施例中，該 UV 發色基係一三氮雜苯部分。三氮雜苯意指含有三個氮原子及三個碳原子的六員雜環。例示性的三氮雜苯為 6-辛基-2-(4-(4,6-二([1,1'-聯苯]-4-基)-1,3,5-三吡-2-基)-3-羥基苯氧基)丙酸酯（一種以商品名 TINUVIN 479 由 BASF Corporation, Wyandotte, Michigan 販售的化合物）。

【0022】 在另一實施例中，該 UV 發色基係一 UVB 吸收性部分。UV 吸收性意指該 UV 發色基在紫外光譜的 UVB 部分（290 至 320 nm）具有明顯的吸收能力。在一實施例中，除了波長範圍係 290 nm 至 320 nm 之外，評價為 UVB 吸收性發色基的標準與前文所描述之用於評價 UVA 吸收性發色基的標準相似。

【0023】 合適的 UVB 吸收性發色基之實例包括 4-胺苯甲酸及其烷酯；鄰胺苯甲酸及其烷酯；水楊酸及其烷酯；羥基桂皮酸及其烷酯；二羥基二苯甲酮、二羧基二苯甲酮及羥基羧基二苯甲酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基查耳酮、二羧基查耳酮及羥基羧基查耳酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基香豆素、二羧基香豆素及羥基羧基香豆素及其烷酯或醯鹵衍生物；亞苈丙二酸酯（苯亞甲基丙二酸酯）；苯并咪唑衍生物（例如苯基苯並咪唑磺酸，PBSA）、苯并呋唑衍生物及其他能夠與聚合物鏈進行共聚作用的經合適官能化的分子。

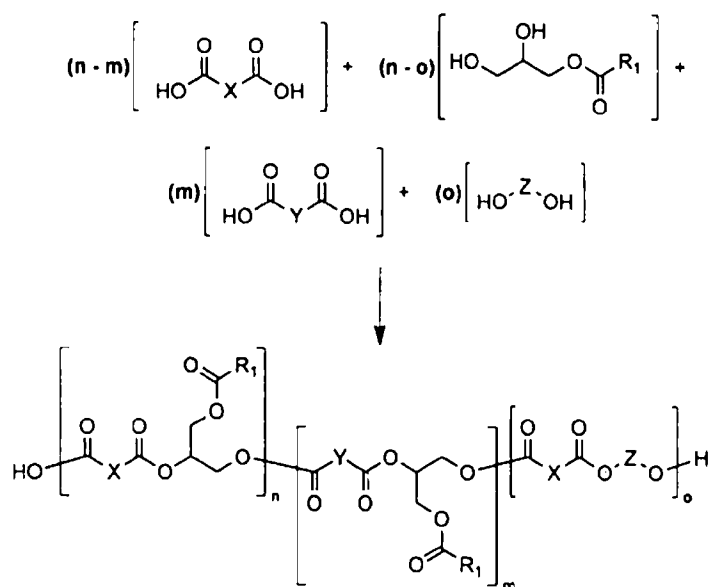
【0024】 在某些情況中，該 UV 發色基可具有二或更多個適合用來與單甘油酯進行聚合作用的羧酸官能基。在彼等情況中，該 UV 發色基將結合到聚合物的骨幹中。進行聚合作用的時候，含有三或更多個羧酸的 UV 發色基被預期產生分枝結構，如式 II 所示。在一實施例中，該 UV 發色基係鹼引起的 2,2',2''-(((1,3,5-三氮雜苯-2,4,6-三基)參(3-苯酚-4,1-二基))參(氧基))三丙酸三辛酯水解產物（一種以商品名 TINUVIN 477 由 BASF Corporation, Wyandotte, Michigan 所販售的 UV 發色基）。

【0025】 該 UV 吸收性聚合物可在單甘油酯之外視情況進一步結合其他多元醇（即具有至少二個氫氧基的部分），以期最佳化材料的性質。合適的多元醇包括但不限於乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、雙-2-羥乙基醚、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、其他二醇、線性聚乙二醇、分枝聚乙二醇、線性聚丙二醇、分枝聚丙二醇、線性聚(乙二醇-共-丙二醇)及分枝聚(乙二醇-共-丙二醇)

二醇、聚甘油酯、甘油、單醣、雙醣及多醣。合適的多元醇亦包括末端以甲醇基團官能基化之線性聚矽氧烷，聚合物骨幹中的矽氧烷鏈結（—Si—O—）數量在 1 至約 100 範圍內。在一實施例中，矽氧烷鏈結的數量係在 5 及 50 之間。

【0026】 該 UV 吸收性聚合物可在含有 UV 發色基的多元酸單體之外，視情況進一步包括其他多元酸，以期最佳化材料的性質。合適的多元酸包括但不限於自然多官能羧酸，例如：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸及癸二酸；羧基酸，例如：二乙醇酸、蘋果酸、酒石酸及檸檬酸；及不飽和酸，例如：反丁烯二酸及順丁烯二酸。多元酸衍生物包括酸酐，例如：琥珀酸酐、二乙醇酸酐、戊二酸酐及順丁烯二酸酐、混合酸酐、酯、經活化的酯及酸性鹵化物。在一實施例中，該多元酸係琥珀酸。在另一實施例中，該多元酸係癸二酸。

【0027】 該 UV 吸收性聚合物的替代性實施例顯示於式 V：



式 V

其中 X 及 R₁ 係定義為如上文式 I 及式 II 所述；n、m 及 o 係表示上述式 V 中所示之各重複單元數量的實數，其中(n-m)、(n-o)、(m)及(o)代表（例如）各種組份的莫耳進料比；含有結構 Y

的單體代表來自例如彼等前文所定義之額外多元酸的結構；含有結構 Z 的單體代表利用前文所定義之額外多元醇所得到的結構。

【0028】 在一實施例中，UV 吸收性聚合物組成物係藉由經熔融聚合作用所進行的單甘油酯與含有 UV 發色基之多元酸的聚縮作用所製備。單甘油酯、含有 UV 發色基之多元酸，及在某些情況中與其他聚醇及多元酸所進行的聚合作用，係在升高的溫度於有機金屬催化劑存在時實施之。在一實施例中，該催化劑係以錫為主的催化劑，例如：乙基己酸錫 (II)。在一實施例中，含有 UV 發色基之多元酸、單甘油酯、其他多元酸及其他聚醇的莫耳進料比係例如 n 等於 1，且 m 及 o (式 V) 係等於或在 0 及 0.9 之間。在另一實施例中，n 等於 1，且 m 及 o 均等於 0。該催化劑存在於混合物中的莫耳比將為聚醇及多羧酸對催化劑在約 100/1 至 100,000/1 範圍內。在一實施例中，該催化劑將以 1000/1 至 10,000/1 的範圍存在。熔融聚合反應係在 120°C 及 240°C 之間的溫度實施。在一實施例中，該聚合作用係在約 180°C 實施。該聚合反應被容許在此溫度進行約 15 分鐘至約 72 小時。在一實施例中，該反應實施約 4 小時。

【0029】 在另一實施例中，單甘油酯、含有 UV 發色基之多元酸，及在某些情況中與其他聚醇及其他多元酸的聚合作用，係藉由溶液聚合作用利用縮合試劑製備。縮合試劑包括但不限於 1-乙基-3-(3'-二甲胺丙基)碳二醯亞胺、二環己基碳二醯亞胺、二異丙基碳二醯亞胺、苯并三唑-1-基-氧基-三-(二甲胺基)-六氟磷化鎂、O-(7-吡啶基-三唑-1-基)-N,N,N',N'-四甲基六氟磷化脲、1,1'-羰基二咪唑、1-[(1-(氰基-2-乙氧基-2-亞側氧乙胺氧基)二甲胺嗎啉基)]六氟磷化脲、3-(二乙氧磷氧基)-1,2,3-苯并[d]三吡-4 (3H)-酮、N,N'-二琥珀硫亞氨基碳酸酯、2-(1H-苯并三唑-1-基)-1,1,3,3-四甲基六氟磷化脲、O-(1H-6-氯苯并三唑-1-基)-1,1,3,3-四甲基六氟磷化脲、6-氯-苯并三唑-1-基氧基-三吡咯

烷基六氟磷化鎂及 2-(1H-苯并三唑-1-基)-1,1,3,3-四甲基四氟硼酸銨。在一實施例中，該縮合試劑係二異丙基碳二醯亞胺。

【0030】 該縮聚作用係在溶液中利用有機親核催化劑實施。在一實施例中，該催化劑係二甲胺基吡啶。在另一實施例中，該催化劑係二甲胺基吡啶及對甲苯磺酸的 1:1 鹽類。

【0031】 該反應係在-20℃至 100℃範圍中實施。在一實施例中，該反應係在 25℃及 50℃之間實施。適合該反應的溶劑包括但不限於丙酮、乙腈、苯、二氯甲烷、二乙二醇二甲醚（diglyme）乙酸乙酯、乙二醇二甲醚（glyme）、吡啶、四氫呋喃及三乙二醇二甲醚（triglyme）。在一實施例中，該反應溶劑係二氯甲烷及吡啶的混合物。在另一實施例中，該反應溶劑係丙酮。本文所述之 UV 吸收性聚合物可用於需要 UV 吸收作用的用途。例如：該聚合物可與合適的化妝品可接受之載體結合，並用於化妝品用途。該化妝品可接受之局部載體適合用來局部施予人類皮膚且可包括例如：一或多種載劑，如水、乙醇、異丙醇、潤膚劑、保溼劑，及/或一或多種表面活性劑/乳化劑、芳香劑、防腐劑、耐水聚合物及經常用於化妝品製劑中的其他類似成分。如此一來，該 UV 吸收性聚合物可利用技術領域中已知的成分調劑成噴霧、乳液、凝膠、棒或其他產品型式。相同的，根據某些實施例，可藉由局部施用包含該 UV 吸收性聚合物的組成物保護人類皮膚。

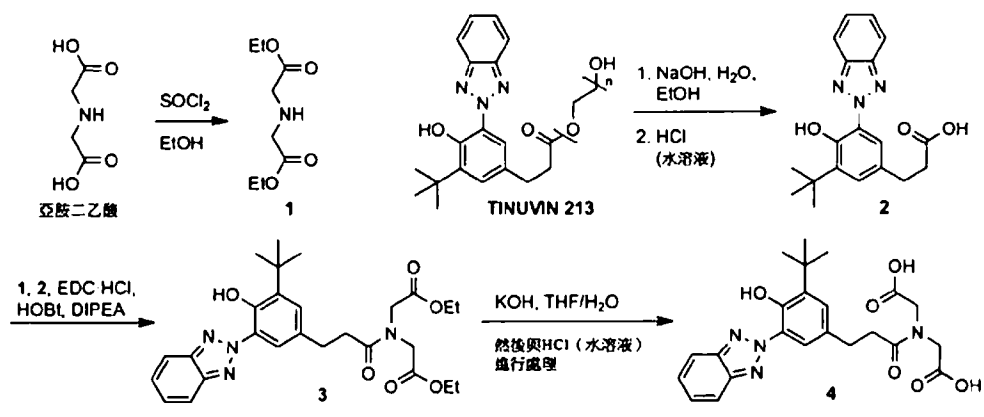
【0032】 再者，該 UV 吸收性聚合物可與其他材料（例如：塑膠、橡膠或其他固體材料）結合以減低彼等材料的 UV 降解作用（例如：將該材料與該 UV 吸收性聚合物熔融摻合，或用該 UV 吸收性聚合物塗覆該材料）。將本發明之聚合物結合到組成物中，可提供強化的 SPF（主要代表 UVB 吸收率）、強化的 PFA（主要代表 UVA 吸收率）或兩者皆增強。

【0033】 以下實施例係說明本發明之原理及實施，但非為限制本發明之用。技術領域中具有通常知識者在參酌本揭露

文件之後，將能明白了解在本發明範圍及精神中的數個額外實施例。

實施例

實施例 1 合成含有 UV 發色基的二酸單體



式 VI。合成含有帶側 UV 發色基之單體的二酸

【0034】 含有 UV 發色基的二酸單體 4 (2-{3-[3-(2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)-5-三級丁基-4-羥苯基]-N-(羧甲基)丙醯胺基}醋酸)的合成係如式 VI 中所繪示的方法實施。反應係在經烘箱乾燥的玻璃器皿中進行。溶液及試劑係從商業來源購得，且除非另有註明，否則即係以購得之狀態使用。NMR 分析係在 Varian Unity Inova 400 MHz 光譜儀 (¹H) 上於 30°C 實施；化學位移係在 δ 尺度上相對於殘餘的質子溶劑或四甲基矽烷以百萬分點 (ppm) 報導。在 DMSO-*d*₆ 中所得到的光譜係相對於(CHD₂)(CD₃)SO 在 δ_H 2.50 獲得。

【0035】 亞胺二乙酸乙酯 1 係購自 Aldrich 或利用修改自文獻 (Kuehn, T.; Schwalbe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6169) 的流程製備。在含有磁力攪拌子的經烘箱乾燥之 2 頸圓底燒瓶安裝壓力平衡加料漏斗及具有氮氣進氣口連接管的回流冷凝器。將無水乙醇 (EtOH, 750 mL) 加至該燒瓶；將該燒瓶浸入冰水浴中。以亞硫醯氯 (SOCl₂, 110 mL, 1503 mmol) 填充該加料漏斗；一邊攪拌一邊將 SOCl₂ 逐滴加至 EtOH 中。完成

添加 SOCl_2 的同時，將亞胺二乙酸（50 g，376 mmol）加至反應混合物。將燒瓶移到熱油浴中；將懸浮液加熱到回流；白色懸浮液逐漸變得透明，最終變得清澈且無色。將反應混合物回流隔夜。將燒瓶從油浴移出，並使混合物冷卻到室溫。在劇烈攪拌的同時，將 2.5% 碳酸氫鈉水溶液（ NaHCO_3 ，200 mL）小心地加至反應混合物。然後將小份的無水 NaHCO_3 加到攪拌中的混合物，直到停止釋出氣體。將混合物經由紙真空過濾，並藉由旋轉蒸發濃縮，產生浮在清澈水溶液上的油液。將雙相混合物與 1:1 飽和 NaCl （鹽水）/ H_2O （200 mL）水溶液一起移到分液漏斗中。用二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ， $1 \times 100 \text{ mL}$ ，然後 $2 \times 50 \text{ mL}$ ）萃取水層。合併 CH_2Cl_2 層，以鹽水洗滌，經無水 Na_2SO_4 乾燥，經紙過濾並藉由旋轉蒸發濃縮成淺棕褐色的油液。在減壓下蒸餾此油液（ $\sim 95^\circ\text{C}$ distillate at 0.65 torr），產生呈清澈油狀的亞胺二乙酸乙酯（1，44.7 g）。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 4.20 (q, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 4 H), 3.46 (s, 4 H), 2.04 (br. s., 1 H), 1.28 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6 H)。

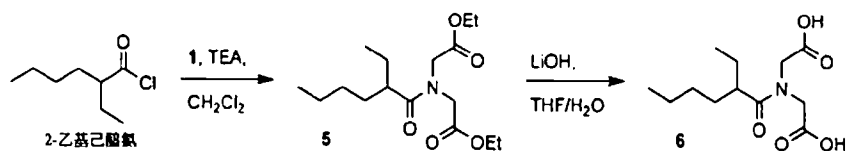
【0036】 將 3-[3-(2H-1,2,3-苯并三唑-2-基)-5-三級丁基-4-羥苯基]丙酸酯的聚乙二醇酯（一種以商品名 TINUVIN 213 由 BASF Corporation，Wyandotte，Michigan 販售的 UV 發色基）（81.0 g）加至含有磁力攪拌子的 2 L 圓底燒瓶。由漏斗將 EtOH（600 mL）加至該燒瓶中，並將混合物攪拌均勻。將氫氧化鈉（ NaOH ，30.8 g）溶解在 H_2O （400 mL）中；將鹼性溶液移入該 2L 燒瓶上方的加料漏斗中。將 NaOH 溶液緩緩加入攪拌中的混合物；淺琥珀色混濁溶液立即變得清澈並呈現暗澄色。完成添加後，將混合物在室溫攪拌隔夜。藉由旋轉蒸發濃縮溶液，以除去多數 EtOH。用 H_2O 將得到的橙色油液稀釋到 1400 mL。機械攪拌該混合物並藉由添加 1 M HCl 水溶液（ $\sim 700 \text{ mL}$ ）將其酸化到 pH 值約為 1。過濾並擠壓所得到的白色沉澱物以除去水份，然後從 EtOH 再結晶。第一批收集到的晶體為細長的無色針狀物。將上清液移除並藉由旋轉蒸發濃縮；第二批收集到的

物質單離為白色的非晶形固體。合併兩批收集成果並在真空烘箱中乾燥隔夜，以得到呈白色固體的 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)丙酸 (**2**, 37.2 g)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 11.25 (br. s, 1 H), 8.00 - 8.20 (m, 2 H), 7.95 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.50 - 7.67 (m, 2 H), 7.28 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 2.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 2.56 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.45 (s, 9 H)。

【0037】 將含有磁力攪拌子的經烘乾 1000 mL 圓底燒瓶以 **2** (35.00 g, 103.1 mmol) 及 **1** (23.42 g, 123.8 mmol) 填充。將無水二甲基甲醯胺 (DMF, 344 mL) 以套管在氮氣壓下加至燒瓶中；劇烈攪拌生成的懸浮液直到均勻為止。將 *N*-(3-二甲胺丙基)-*N'*-鹽酸乙基碳二醯亞胺 (EDC·HCl, 23.72 g, 123.8 mmol) 及單水合羥苯并三唑 (HOBt·H₂O, 3.16 g, 20.6 mmol) 加至該懸浮液。在添加偶合試劑之後，該懸浮液立即變得澄清。將二異丙基乙胺 (DIPEA, 18.0 mL, 103 mmol) 以注射器緩緩加至反應混合物。將燒瓶用橡皮塞密封，並將混合物攪拌 3 小時。在移除磁力攪拌子之後，以旋轉蒸發濃縮混合物，起始水浴溫度為 50°C 並上升至 90°C。將所生成的油液與乙酸乙酯 (EtOAc, 550 mL) 及 2.5% NaHCO₃ 水溶液 (350 mL) 一起轉移到分液漏斗。搖晃燒瓶並使層與層之間分離。將 NaHCO₃ 層以 EtOAc (1 × 100 mL) 反萃取。將合併的 EtOAc 層以 1M HCl 水溶液 (2 × 200 mL) 與鹽水 (2 × 200 mL) 洗滌。將 EtOAc 層經無水 Na₂SO₄ 乾燥，經由紙過濾並以旋轉蒸發濃縮，以得到呈黃色油狀的 2,2'-((3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)丙醯基)氮烷二基)二乙酸二乙酯 (**3**, 52.23 g)，不須進一步純化即可使用。靜置時，該油液固化成星狀的灰白色晶體。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11.78 (s, 1 H), 8.13 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.89 - 7.96 (m, 2 H), 7.43 - 7.51 (m, 2 H), 7.22 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 4.14 - 4.27 (m, 8 H), 2.98 - 3.07 (m, 2 H), 2.62 - 2.73 (m, 2 H), 1.50 (s, 9 H), 1.17 - 1.33 (m, 6 H)。

【0038】 將四氫呋喃(THF, 800 mL)移入含有 **3** (52.23 g, 103.1 mmol 理論上可從前述反應得到) 及磁力攪拌子的 1000 mL 圓底燒瓶。攪拌混合物直到 **3** 完全溶解。然後將水 (200 mL) 加至燒瓶。將氫氧化鋰 (12.34 g, 515.7 mmol) 緩緩加至攪拌中的反應混合物；澄清的淺黃色反應混合物立即變為橙色。在攪拌混合物隔夜之後，以旋轉蒸發濃縮溶液體積到約 300 mL 以移除大部分的 THF。將生成的暗橙色溶液與額外的 1300 mL H₂O 一起移到 2L 分液漏斗。以二異丙基乙醚 (1 × 250 mL) 萃取該水溶液；乙醚層係以水 (1 × 200 mL) 反萃取之。將合併的水層移到 4 L 錐形瓶中。在劇烈機械攪拌的同時，將該溶液用 1M HCl 水溶液 (約 750 mL) 酸化至 pH 約為 1；如此即產生白色沉澱。將 EtOAc 加至攪拌中的懸浮液直到所有的沈澱物溶解 (所添加的 EtOAc 最終體積為 750 mL)。將有機層與水層分離；將水層以額外份的 EtOAc (1 × 200 mL) 萃取之。將 EtOAc 層合併，經無水 Na₂SO₄ 乾燥，經由紙過濾並以旋轉蒸發濃縮以得到白色膏狀物。將該膏狀物與 2:3 EtOAc/己烷 (500 mL) 一起研磨。過濾沉澱物，然後在真空烘箱中乾燥以得到呈精緻白色固體的 2,2'-((3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)丙醯基)氮烷二基)乙醯乙酸 (**4**, 32.04 g)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 11.91 - 13.25 (br s, 1 H), 11.24 (s, 1 H), 8.03 - 8.12 (m, 2 H), 7.96 (d, *J* = 2.1 Hz, 1 H), 7.55 - 7.63 (m, 2 H), 7.28 (d, *J* = 2.0 Hz, 1 H), 4.21 (s, 2 H), 3.99 (s, 2 H), 2.85 (t, *J* = 6.8 Hz, 2 H), 2.63 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.46 (s, 9 H)。

實施例 2 合成含有油溶性部分的二酸單體



式 VII。合成 **6**，一種溶解性二酸單體

【0039】 含有油溶性部分之二酸單體的合成係以如

【0040】 式 VII 中所示之方法製備。將亞胺二乙酸乙酯 (1, 13.42 g, 70.93 mmol) 以注射器加至經烘乾的 500 mL 圓底燒瓶，其裝配有橡膠隔片並含有磁力攪拌子。將無水 CH_2Cl_2 (200 mL) 以套管在氮氣壓下加至燒瓶中。將三乙胺 (TEA, 8.2 mL, 59 mmol) 以注射器加至燒瓶。然後將 2-乙基己醯氯以注射器緩慢的加至攪拌中的反應混合物。將混合物攪拌 20 小時，在該段時間內產生白色沉澱。藉由旋轉蒸發濃縮反應混合物；將生成的油液以 EtOAc (250 mL) 稀釋，並將其移至分液漏斗中。將該 EtOAc 溶液以 1M HCl 水溶液 (2×100 mL) 洗滌，接著以鹽水 (1×250 mL)。將 EtOAc 層經無水 Na_2SO_4 乾燥，經由紙過濾並以旋轉蒸發濃縮，以得到呈無色油狀的 2,2'-((2-乙基己醯基)氮烷二基)二乙酸二乙酯 (5, 19.45 g)，其不須經進一步純化即可用在後續反應中。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 4.08 - 4.29 (m, 8 H), 2.44 (tt, $J = 8.1, 5.4$ Hz, 1 H), 1.56 - 1.75 (m, 2 H), 1.36 - 1.55 (m, 2 H), 1.14 - 1.35 (m, 10 H), 0.79 - 0.94 (m, 6 H)。

【0041】 將 THF (500 mL) 以套管在氮氣壓下移入含有粗 5 (19.5 g, 59.1 mmol；理論上產生自前述反應) 及磁力攪拌子的 1 L 圓底燒瓶中。攪拌混合物直到 5 完全溶解。將水 (100 mL) 加至混合物，接著加入氫氧化鋰 (7.1 g, 296 mmol)；溶液變為混濁並呈淺綠色。於室溫下攪拌該混合物隔夜。將反應混合物以旋轉蒸發濃縮成淺黃色漿體。將其以水 (500 mL) 稀釋，移至分液漏斗中並以二異丙基乙醚 (1×150 mL) 洗滌。將乙醚層以水 (1×100 mL) 反萃取之，然後用 1M 水溶液酸化至 pH 值約為 1。然後利用 EtOAc (3×100 mL) 萃取經酸化的水層。經有機層合併，經無水 Na_2SO_4 乾燥，經由紙過濾並以旋轉蒸發濃縮成清澈油液。在己烷中研磨該油液，以去除殘餘的 EtOAc。將己烷倒出，留下半固體並將其於 80°C 真空烘箱中加熱隔夜。如此即得到呈白色晶狀固體的目標產物 2,2'-((2-乙基己

醯基)氮烷二基)乙醯乙酸 (6, 11.01 g)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 11.31 - 13.50 (m, 1 H), 4.19 (dd, *J* = 31.4, 18.6 Hz, 2 H), 3.97 (dd, *J* = 33.5, 17.9 Hz, 2 H), 2.41 - 2.48 (m, 1 H), 1.40 - 1.55 (m, 2 H), 1.33 - 1.40 (m, 1 H), 1.25 - 1.33 (m, 1 H), 1.07 - 1.25 (m, 4 H), 0.68 - 0.93 (m, 6 H)。

實施例 3 單體 4 與甘油單硬脂酸酯之聚合作用

【0042】 將含有磁力攪拌子的圓底燒瓶填充單體 4 (3.80 g, 8.37 mmol) 及甘油單硬脂酸酯 (一種單甘油酯, 商品名為 MYVEROL 18-06, 由 Kerry Group plc, Kerry, Ireland 販售; 以再結晶法從 EtOAc 純化; 3.00 g, 8.37 mmol)。在燒瓶上安裝真空蒸餾頭; 在真空 (0.2 至 1 torr) 下將燒瓶中的空氣排空 1 小時。然後在該燒瓶中回填氮氣。移除蒸餾頭, 並將酯化催化劑 2-乙基己酸錫(II) (27 μL, 0.08 mmol) 以注射器加至燒瓶中。將裝置重組並進行 3 循環的真空沖洗, 接著回填氮氣。在最後一次填充氮氣之後, 將反應燒瓶浸到預熱至 180°C 的油浴中。將混合物在氮氣下攪拌 4 小時, 然後使其在氮氣下冷卻至室溫。聚合物係藉由將燒瓶冷凍於液態氮中而從反應容器移出, 然後使聚合物分裂成小片段; 接著將該物質移至儲存容器中。將該容器在室溫下加溫到室溫。如此即產生呈淺黃色固體的聚合物 (4.73 g)。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11.51 - 11.90 (1 H), 7.97 - 8.25 (1 H), 7.67 - 7.97 (2 H), 7.31 - 7.60 (2 H), 7.06 - 7.25 (1 H), 4.95 - 5.56 (1 H), 4.15 (8 H), 2.80 - 3.14 (2 H), 2.47 - 2.80 (2 H), 2.17 (2 H), 1.48 (11 H), 1.24 (28 H), 0.87 (3 H)。因為聚合物 ¹H 光譜的質子共振範圍廣大, 積分係四捨五入到最接近的整數值。

【0043】 用來測定分子量的膠透層析法係在 35°C 於 Waters Alliance 2695 Separations Module (Waters, Milford, MA) 上, 流率為 0.5 mL/min THF (以 0.025% BHT 安定化) 實施。2695 配備有二個 GPC 串聯管柱 (Waters Corp HR 0.5 及 HR3, 尺寸為 7.8 × 300 mm, 粒度為 5 μm) 及一個 Waters 型 410 折射率偵

檢器。藉由與聚苯乙烯標準品比較而測定樣品的分子量。標準品係藉由稱量 1-2 mg 之各聚苯乙烯 (PS) 聚合物到帶有 THF 溶劑的 2 mL 小玻璃瓶中而製備 (每瓶 2 種標準品)；在分析前過濾 (0.22 μm) 樣品。聚苯乙烯標準品橫跨 70,000 到 600 道耳吞之間的範圍，且係由三個販售商製造 (Polymer Standards Service-USA、Phenomenex 及 Shodex)。生成物校準曲線為 $r^2 = 0.9999$ 。將實驗樣品以 3 – 5 mg/mL 之濃度溶解在 THF 中，並在分析前過濾 (0.22 μm)。回報各物質的數量平均分子量 (M_n) 及重量平均分子量 (M_w)。實施例 3 之聚合物的 GPC (THF) 分析： M_n 5078， M_w 10202。

【0044】 利用 HPLC 分析測定聚合作用之後所殘留的帶有 UV 發色基的單體 (例如：**4**)：結果回報為殘留單體的重量百分比。此技術利用適當的單體做為外部標準。該標準溶液係藉由稱量 1 – 2 mg (± 0.1 mg) 之單體到 10 mL 定容量瓶中而製備。將物質溶解在甲醇 (MeOH) 中並稀釋到標記處。將 8 – 10 mg 的聚合物樣品溶解在 4 mL 小玻璃瓶內的 1.0 mL THF 中，然後藉由音波震盪處理溶解之。在溶解之後，於攪拌同時加入 2.0 mL 的 MeOH。然後將混濁溶液透過 0.2 μm 注射器濾器過濾到 HPLC 小玻璃瓶中。HPLC 分析係於 50°C 在具有 Discovery C₁₈ 管柱 (150 $\times$ 4.6 mm, 3 μm 粒度) 及光二極體陣列偵檢器的 Agilent 1100 HPLC 上以 302 nm (Agilent Technologies, Santa Clara, CA) 實施。梯度為在 5.5 分鐘內從 40:60 到 10:90 A/B，其中 A = 具有 0.1% 三氟乙酸的水，B = 乙腈，總運轉時間為 6.5 分鐘。實施例 3 之聚合物的 HPLC 分析：0.16 wt. % 殘餘 **4**。

【0045】 UV 吸收性聚合物的防曬係數 (SPF) 測量係利用下列體外防曬測試方法測量之。將聚合物樣品秤量到 8 mL 玻璃瓶中。將混合的 C₁₂ 至 C₁₅ 烷基苯甲酸酯 (一種化妝品油溶劑，商品名為 FINSOLV TN，由 Innospec, Newark, NJ 販售) 加至該瓶中以得到聚合物的目標重量百分比溶液。將磁性攪拌

子加至該瓶中，然後以襯有聚四氟乙烯的螺旋蓋密封之。將聚合物/油

溶液在 100°C 鋁反應模塊中攪拌到均勻。冷卻之後，將 32 mg 的聚合物溶液施給聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）板（一種測試基材，商品名為 HELIOPLATE HD6，由 Helioscience，Marseille，France 販售）。將該溶液利用戴乳膠套的手指平均塗覆到板上，至板上的樣品重量下降到 26 mg 為止。透射基準線係利用 HD6 板測量為從製造器接收到的量。吸收率係利用經校正的 Labsphere UV-1000S UV 透射分析器（Labsphere，North Sutton，N.H.，USA）測量。吸收率測量值被用來計算 SPF 指數。SPF 係以技術領域中習知的方法計算。用來計算 SPF 的算式描述於方程式 1。

$$\text{SPF}_{\text{體外}} = \left[\int E(\lambda) I(\lambda) d\lambda \right] / \left[\int E(\lambda) I(\lambda) 10^{-A_0(\lambda)} (d\lambda) \right] \quad (1)$$

其中：

$E(\lambda)$ = 紅斑作用光譜

$I(\lambda)$ = 從 UV 源接收到的光譜輻照度

$A_0(\lambda)$ = 在 UV 曝露之前測試產物層的平均單波長吸收率

$d\lambda$ = 波長間距（1 nm）

且積分的各次試驗係分布在 290 nm 至 400 nm 的波長範圍內。

【0046】 體外 SPF 測試的結果回報為[在 FINSOLV TN 中的 wt.%，平均 SPF 值]。實施例 3 之聚合物的分析資料如下：SPF 測試：[50%，17.5]、[40%，12.7]、[30%，11.3]、[20%，10.7]、[10%，6.0]。實施例 26 中的表 1 提供所有聚合物的體外 SPF 結果。
實施例 4 單體 4 與甘油單月桂酸甘的聚合作用

【0047】 單體 4（3.00 g，6.60 mmol）、甘油單月桂酸甘（一種單甘油酯，商品名為 MONOMULS 90-L 12，由 Cognis Corporation，Monheim，Germany 販售；1.81 g，6.60 mmol）及 2-乙基己酸錫(II)（21 μ L，0.07 mmol）係以如實施例 3 中所描

述的方式反應，生成黃色固體 (3.85 g)。HPLC 分析：0.03 wt. % 殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3500， M_w 9600。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.47 - 12.05 (1 H), 7.97 - 8.24 (1 H), 7.61 - 7.97 (2 H), 7.28 - 7.61 (2 H), 7.21 (1 H), 5.27 (1 H), 3.70 - 4.74 (8 H), 2.80 - 3.16 (2 H), 2.46 - 2.80 (2 H), 1.87 - 2.45 (2 H), 1.35 - 1.77 (11 H), 1.24 (18 H), 0.87 (3 H)。SPF 測試：[29%, 19.3]、[40%, 29.0]。

實施例 5 單體 4 與甘油單油酸酯的聚合作用

【0048】 單體 4 (3.00 g, 6.60 mmol)、甘油單油酸酯 (一種單甘油酯，商品名為 MONOMULS 90-O 18，由 Cognis Corporation, Monheim, Germany 販售；2.35 g, 6.60 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (21 μL , 0.07 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應，生成深黃色硬膠 (4.55 g)。HPLC 分析：0.05 wt. % 殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3115， M_w 4148。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.80 (1 H), 7.99 - 8.31 (1 H), 7.68 - 7.97 (2 H), 7.31 - 7.59 (2 H), 7.03 - 7.24 (1 H), 4.84 - 5.62 (4 H), 3.55 - 4.77 (8 H), 2.83 - 3.11 (2 H), 2.49 - 2.83 (4 H), 2.11 - 2.48 (2 H), 2.03 (4 H), 1.39 - 1.70 (11 H), 0.99 - 1.38 (18 H), 0.72 - 0.99 (3 H)。SPF 測試：[19%, 16.0]、[38%, 22.7]。

實施例 6 單體 4 及癸二酸與甘油單硬脂酸酯的聚合作用

【0049】 單體 4 (1.90 g, 4.28 mmol)、癸二酸 (0.85 g, 4.18 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06；3.00 g, 8.37 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (27 μL , 0.08 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應，生成蠟狀的淺黃色固體 (4.55 g)。HPLC 分析：0.02 wt. % 殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3300， M_w 9500。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.03 - 12.14 (1 H), 7.99 - 8.26 (1 H), 7.69 - 7.97 (2 H), 7.32 - 7.62 (2 H), 7.02 - 7.25 (1 H), 4.80 - 5.50 (2 H), 3.75 - 4.74 (12 H), 2.83 - 3.26 (2 H), 2.47 - 2.83 (2 H), 1.93 - 2.43 (8 H), 1.40 - 1.77 (17 H), 1.25 (64 H), 0.69 - 0.95 (6 H)。SPF 測試：[20%, 10.4]。

實施例 7 單體 4 及琥珀酸與甘油單硬脂酸酯的聚合作用

【0050】 單體 4 (1.90 g, 4.18 mmol)、琥珀酸 (0.49 g, 4.18 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06; 3.00 g, 8.37 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (21 μ L, 0.07 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應，生成淺黃色固體 (4.51 g)。HPLC 分析：0.02 wt. %殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3,300, M_w 9,100。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.46 - 11.99 (1 H), 8.01 - 8.27 (1 H), 7.72 - 7.99 (2 H), 7.30 - 7.63 (2 H), 7.08 - 7.25 (1 H), 4.82 - 5.66 (2 H), 3.50 - 4.73 (12 H), 2.84 - 3.40 (2 H), 2.45 - 2.83 (5 H), 2.03 - 2.43 (5 H), 1.40 - 1.87 (m, 13 H), 1.27 (56 H), 0.74 - 0.97 (6 H)。SPF 測試：[20%, 10.6]、[40%, 15.0]。

實施例 8 單體 4 及 6 與甘油單硬脂酸酯的聚合作用

【0051】 單體 4 (3.00 g, 6.60 mmol)、亞胺二乙酸乙基己酯 6 (1.71 g, 6.60 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06; 4.73 g, 13.2 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (21 μ L, 0.07 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應，生成淺黃色不透明固體 (8.15 g)。HPLC 分析：0.01 wt. %殘餘 4。GPC (THF)： M_n 4200, M_w 11800。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.43 - 12.03 (1 H), 8.01 - 8.32 (1 H), 7.70 - 7.99 (2 H), 7.31 - 7.58 (2 H), 7.05 - 7.26 (1 H), 4.95 - 5.52 (2 H), 3.38 - 4.69 (15 H), 2.84 - 3.23 (2 H), 2.52 - 2.81 (2 H), 1.96 - 2.52 (5 H), 1.36 - 1.78 (17 H), 1.26 (60 H), 0.61 - 0.96 (9 H)。SPF 測試：[10%, 5]、[21%, 11]、[29%, 14]、[40%, 17]。

實施例 9 單體 4 及順丁烯二酸與甘油單油酸酯的聚合作用

【0052】 單體 4 (2.00 g, 4.40 mmol)、順丁烯二酸 (0.51 g, 4.40 mmol)、甘油單油酸酯 (MONOMULS 90-O 18; 3.14 g, 8.80 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (14 μ L, 0.04 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應，生成清澈的澄黃色固體 (4.01 g)。HPLC 分析：< 0.01 wt. %殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3044, M_w 8628。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.49 - 11.95, 8.00 - 8.24, 7.70 - 7.96, 7.46, 7.22, 5.27, 3.71 - 4.72, 2.45 - 3.16, 2.11 - 2.42, 2.04,

1.37 - 1.69, 1.24, 0.71 - 0.93。SPF 測試：[20%, 13.7]、[29%, 11.7]、[34%, 14.7]。

實施例 10 單體 4 及順丁烯二酸與甘油單硬脂酸酯的聚合作用

【0053】 單體 4 (2.00 g, 4.40 mmol)、順丁烯二酸 (510 mg, 4.40 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06; 3.16 g, 8.80 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (29 μ L, 0.09 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方法實施，然後額外置於 180°C 減壓下一小時，生成不透明黃橙色固體 (4.59 g)。HPLC 分析：< 0.01 wt. % 殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3205, M_w 8605。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11.47 - 11.99 (1 H), 7.97 - 8.26 (1 H), 7.70 - 7.97 (2 H), 7.33 - 7.62 (2 H), 7.10 - 7.24 (1 H), 6.56 - 6.94 (1 H), 4.84 - 5.50 (1 H), 3.87 - 4.67 (12 H), 2.83 - 3.15 (2 H), 2.48 - 2.83 (2 H), 2.32 (4 H), 1.37 - 1.70 (15 H), 1.26 (57 H), 0.70 - 0.95 (6 H)。SPF 測試：[25%, 15]、[35%, 20]、[40%, 44]。

實施例 11 單體 4 及亞甲基丁二酸與甘油單硬脂酸酯的聚合作用。

【0054】 單體 4 (2.50 g, 5.50 mmol)、亞甲基丁二酸 (715 mg, 5.50 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06; 3.94 g, 11.00 mmol) 及 2-乙基己酸錫(II) (38 μ L, 0.11 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應，生成淺澄色不透明固體 (5.92 g)。HPLC 分析：0.01 wt. % 殘餘 4。GPC (THF)： M_n 2498, M_w 4543。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 11.54 - 12.06 (1 H), 7.99 - 8.23 (1 H), 7.68 - 7.97 (2 H), 7.32 - 7.58 (2 H), 7.06 - 7.25 (1 H), 6.00 - 6.49 (1 H), 5.55 - 5.87 (1 H), 4.80 - 5.46 (1 H), 3.97 - 4.70 (11 H), 3.53 - 3.87 (1 H), 3.14 - 3.49 (1 H), 2.82 - 3.11 (2 H), 2.55 - 2.82 (2 H), 2.09 - 2.45 (5 H), 1.39 - 1.75 (14 H), 1.26 (58 H), 0.76 - 0.96 (6 H)。SPF 測試：[10%, 6]、[20%, 9]、[40%, 22]。

實施例 12 單體 4 與甘油單月桂酸甘及 1k 聚矽氧的聚合作用

【0055】 單體 4 (2.02 g, 4.44 mmol)、甘油單月桂酸甘 (MONOMULS 90-L 12; 974 mg, 3.55 mmol)、單二甲醇聚二

甲基矽氧烷（一種經甲醇修飾的聚二甲基矽氧烷，購自 Gelest，Morrisville，PA；目錄編號 MCR-C61，約 1000 M.W.，903 mg，約 0.88 mmol）及 2-乙基己酸錫(II)（7 μ L，0.02 mmol）係以如實施例 3 中所描述的方式反應，反應時間為 5 小時（而非 4 小時），生成淺黃色、清澈、易碎的固體（3.10 g）。HPLC 分析：0.16 wt. %殘餘 4。GPC (THF)： M_n 4100， M_w 11,900。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.52 - 11.91 (1 H), 7.97 - 8.22 (1 H), 7.93 (2 H), 7.48 (2 H), 7.04 - 7.26 (1 H), 4.96 - 5.49 (1 H), 3.81 - 4.70 (12 H), 3.11 - 3.44 (1 H), 2.81 - 3.10 (3 H), 2.48 - 2.81 (3 H), 2.07 - 2.45 (3 H), 1.49 (18 H), 0.98 - 1.37 (21 H), 0.66 - 0.98 (5 H), 0.28 - 0.61 (1 H), 0.00 - 0.15 (22 H)。SPF 測試：[40%, 22]、[75%, 155]。

實施例 13 單體 4 與甘油單月桂酸甘及 5k 聚矽氧的聚合作用

【0056】 單體 4（6.00 g，13.2 mmol）、甘油單月桂酸甘（MONOMULS 90-L 12；3.53 g，12.89 mmol）、終端為羥基的聚二甲基矽氧烷（一種經甲醇修飾的聚二甲基矽氧烷，購自 Gelest，Morrisville，PA；目錄編號 DMS-C21，約 5000 M.W.，1.65 g，約 0.33 mmol）及乙基己酸錫(II)（21 μ L，0.07 mmol）係以如實施例 3 所描述的方式反應，反應時間為 7 小時（而非 4 小時），生成不透明的黃色固體（10.10 g）。HPLC 分析：0.04 wt. %殘餘 4。GPC (THF)： M_n 3600， M_w 11700。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.31 - 11.97, 7.98 - 8.21, 7.87, 7.43, 6.88 - 7.25, 5.02 - 5.53, 3.82 - 4.71, 3.63 - 3.78, 3.50 - 3.59, 3.35 - 3.49, 2.99, 2.49 - 2.82, 1.97 - 2.44, 1.71 - 1.92, 1.37 - 1.68, 1.25, 0.87, 0.03 - 0.15。SPF 測試：[63%, 76]。

實施例 14 單體 4 與甘油單月桂酸甘及 <1k 聚矽氧的聚合作用

【0057】 單體 4（6.00 g，13.2 mmol）、甘油單月桂酸甘（MONOMULS 90-L 12；3.26 g，11.9 mmol）、終端為羥基的聚二甲基矽氧烷（一種經甲醇修飾的聚二甲基矽氧烷，購自 Gelest，Morrisville，PA Gelest DMS-C16，約 725 M.W.，0.96 g，

約 1.32 mmol) 及乙基己酸錫(II) (21 μ L, 0.07 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應, 生成淺黃色的半透明固體 (8.43 g)。HPLC 分析: 0.21 wt. %殘餘 4。GPC (THF): M_n 3300, M_w 9200。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.14 - 12.07 (1 H), 7.99 - 8.29 (1 H), 7.63 - 7.96 (2 H), 7.31 - 7.57 (2 H), 7.06 - 7.25 (1 H), 4.96 - 5.43 (1 H), 3.67 - 4.71 (12 H), 2.83 - 3.13 (3 H), 2.45 - 2.83 (3 H), 2.00 - 2.43 (3 H), 1.35 - 1.85 (20 H), 1.24 (23 H), 0.74 - 1.01 (4 H), 0.40 - 0.67 (1 H), -0.01 - 0.18 (33 H)。SPF 測試: [58%, 118]; [40%, 16]。

實施例 15 單體 4 與甘油單月桂酸甘及十二烷二醇的聚合作用

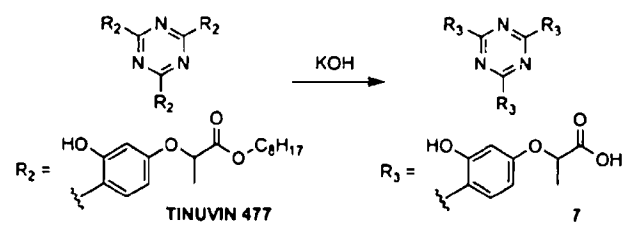
【0058】 單體 4 (6.00 g, 13.2 mmol)、甘油單月桂酸甘 (MONOMULS 90-L 12; 3.26 g, 11.9 mmol)、1,12-十二烷二醇 (267 mg, 1.32 mmol) 及乙基己酸錫(II) (21 mL, 0.07 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應, 反應時間為 6 小時 (而非 4 小時), 生成透明的黃色固體 (8.39 g)。HPLC 分析: 0.02 wt. %殘餘 4。GPC (THF): M_n 3600, M_w 9800。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.53 - 11.90 (1 H), 7.97 - 8.26 (1 H), 7.59 - 7.97 (2 H), 7.46 (2 H), 7.22 (1 H), 5.27 (1 H), 3.70 - 4.73 (7 H), 2.83 - 3.16 (2 H), 2.43 - 2.81 (2 H), 2.11 - 2.40 (3 H), 2.04 (1 H), 1.79 (1 H), 1.36 - 1.66 (14 H), 1.24 (20 H), 0.66 - 0.98 (4 H)。

實施例 16 單體 4 與甘油單月桂酸甘及十八酸三聚甘油單脂 (triglycerol monostearate) 的聚合作用

【0059】 單體 4 (6.00 g, 13.2 mmol)、甘油單月桂酸甘 (MONOMULS 90-L 12; 3.26 g, 11.9 mmol)、十八酸三聚甘油單脂 (一種聚甘油衍生物, 商品名為 TGMS-KFG, 由 Lonza, Allendale, NJ 販售; 0.335 g, 0.66 mmol) 及乙基己酸錫(II) (21 mL, 0.07 mmol) 係以如實施例 3 中所描述的方式反應, 反應時間為 6 小時 (而非 4 小時), 生成透明的黃色固體 (7.53 g)。HPLC 分析: 0.08 wt. %殘餘 4。GPC (THF): M_n 3500, M_w 11600。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.48 - 11.99 (2 H), 7.98 - 8.22 (2

H), 7.68 - 7.98 (4 H), 7.29 - 7.54 (4 H), 7.22 (2 H), 5.28 (2 H), 3.79 - 4.81 (17 H), 2.81 - 3.16 (5 H), 2.50 - 2.81 (4 H), 1.99 - 2.45 (4 H), 1.36 - 1.74 (23 H), 1.25 (34 H), 0.88 (6 H)。

實施例 17 合成含有 UV 發色基的三酸單體



式 VIII。水解反應以產生三酸官能化單體

【0060】 三酸單體 7 之合成繪示於式 VIII 中。將 2,2',2''-(((1,3,5-三氮雜苯-2,4,6-三基)參(3-苯酚-4,1-二基))參(氧基))三丙酸三辛酯（一種 UV 發色基，商品名為 TINUVIN 477，由 BASF Corporation，Wyandotte，Michigan 販售；物質編號 55430622，42.4 g）移至含有磁力攪拌子的 500 mL 圓底燒瓶中。將 MeOH（300 mL）加至燒瓶中；攪拌混合物產生黃色懸浮液。將水（50 mL）加至燒瓶中，然後懸浮液從黃色轉變成白色。將氫氧化鉀顆粒（33.1 g）緩緩加入經攪拌的懸浮液，使得顏色立即轉變成黃色；繼續加入更多的 KOH 生成暗橙色。在室溫攪拌該反應混合物 20 小時，然後以旋轉蒸發濃縮，以去除大多數的 MeOH。將生成的暗橙色溶液以水稀釋到 600 mL，然後將其移至分液漏斗中。以二異丙醚（2 × 125 mL）洗滌該水溶液，然後將其以添加 6 M HCl 水溶液的方式酸化到 pH 約為 1，結果形成沈澱物。以 EtOAc 萃取水層（1 × 300 mL，1 × 100 mL，然後 1 × 50 mL）。合併 EtOAc 層，以鹽水洗滌，經 Na₂SO₄ 乾燥，並經由有凹槽的紙錐過濾。將該溶液以旋轉蒸發濃縮，生成黃色漿體；將該漿體以己烷（~400 mL）研磨，並過濾所生成的懸浮液。將經過濾的固體在約 80°C 的真空下乾燥，生成呈黃色固體狀的目標產物（22.4 g）。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ ppm 13.27 (s, 1

H), 13.10 (br. s., 3 H), 12.79 (br. s., 2 H), 7.98 – 8.48 (3 H), 6.26 – 6.81 (6 H), 4.84 – 5.20 (3 H), 1.46 – 1.67 (9 H)。

實施例 18 單體 7 與甘油單硬脂酸酯 (1:1.5 比例) 的聚合作用

【0061】 化合物 7 的溶液聚合作用係利用改變自文獻中所記載之程序進行 (Moore, J. S.; Stupp, S. I. *Macromolecules* **1990**, 23, 65-70.)。將單體 7 (1.00 g, 1.61 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06, 865 mg, 2.41 mmol) 及 4-二甲胺基吡啶/對甲苯磺酸 1:1 鹽類催化劑 (DPTS; 284 mg, 0.97 mmol) 加至含有磁力攪拌子之經烘箱乾燥 100 mL 圓底燒瓶。將該燒瓶以橡膠隔片密封並以氮氣沖洗。將無水 CH_2Cl_2 (40 mL) 以注射器加到該燒瓶中；將生成的懸浮液在攪拌的同時置於 50°C 油浴中加溫。然後一邊攪拌一邊將吡啶 (3 mL) 加至該燒瓶，造成多數懸浮的固體溶解在溶液中。接著將燒瓶自油浴移出，並使其冷卻到室溫。將二異丙基碳二醯亞胺 (1.24 mL, 8.04 mmol) 以注射器加至經攪拌的溶液。該溶液短暫地變得清澈，然後即形成沉澱物。攪拌該反應混合物 26 小時，然後將其倒入 MeOH 中，產生淡黃色沉澱物。將該沉澱物自懸浮液過濾出來，並於約為 50°C 的真空烘箱中乾燥，生成呈現白色粉末狀又帶有淺黃色色澤的聚合物 (1.57 g)。GPC (THF): M_n 11,200, M_w 21,700。¹H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.83 – 13.82 (3 H), 7.32 – 9.02 (4 H), 5.68 – 7.15 (9 H), 5.12 – 5.68 (2 H), 3.45 – 5.12 (17 H), 2.00 – 2.71 (6 H), 1.42 – 2.00 (26 H), 0.95 – 1.42 (92 H), 0.87 (10 H)。SPF 測試: [20%, 23]。

實施例 19 單體 7 與甘油單月桂酸甘 (1:1 比例) 的聚合作用

【0062】 將單體 7 (1.00 g, 1.61 mmol)、甘油單月桂酸甘 (MONOMULS 90-L 12; 441 mg, 1.61 mmol) 及 DPTS 催化劑 (284 mg, 0.97 mmol) 加至含有磁力攪拌子的經烘乾 100 mL 圓底燒瓶。將該燒瓶以橡膠隔片密封並以氮氣沖洗。將吡啶 (6 mL) 以注射器加至該燒瓶，接著加入 CH_2Cl_2 (30 mL)。經攪拌之後，該反應混合物變成稍微混濁的溶液。在室溫攪拌該混合

物，同時將二異丙基碳二醯亞胺 (1.25 mL, 8.04 mmol) 加至該反應混合物。將該燒瓶浸入 50°C 油浴中，並將其逐漸冷卻到 35 °C。將該混合物在氮氣底下於 35°C 攪拌 26 小時，然後將其倒入 300 mL 劇烈攪拌的 MeOH 中。添加 MeOH，以將懸浮液的體積調整到 500 mL；將固體以真空過濾法單離出來，然後在約為 50 °C 的真空烘箱中乾燥隔夜。所生成的聚合物為淺黃色固體 (1.20 g)。GPC (THF): M_n 19,100, M_w 45,233。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 12.05 – 13.64 (m, 1 H), 7.46 – 8.95 (3 H), 5.83 – 7.20 (6 H), 2.94 – 5.83 (12 H), 1.98 – 2.69 (5 H), 1.54 (21 H), 0.95 – 1.41 (37 H), 0.85 (7 H)。

實施例 20 單體 7 與甘油單月桂酸甘 (1:1.5 比例) 的聚合作用

【0063】 將單體 7 (1.00 g, 1.61 mmol)、甘油單月桂酸甘 (MONOMULS 90-L 12, 662 mg, 2.41 mmol) 及 DPTS 催化劑 (284 mg, 0.97 mmol) 加至含有磁力攪拌子的經烘乾 100 mL 圓底燒瓶。將該燒瓶以橡膠隔片密封，以氮氣沖洗，並浸入 50 °C 油浴中。將吡啶 (6 mL) 及無水 CH_2Cl_2 (40 mL) 以注射器加至該燒瓶。接著將燒瓶自油浴移出，並使其冷卻到室溫。接著將二異丙基碳二醯亞胺 (1.25 mL, 8.04 mmol) 以注射器加至經攪拌的反應混合物。將該混合物攪拌 21 小時，然後倒入經劇烈攪拌的 MeOH (300 mL) 中。以 MeOH 將懸浮液的體積調整到 500 mL；將沉澱物以真空過濾法單離出來，然後在約為 50°C 的真空烘箱中乾燥隔夜。所生成的聚合物為淺黃色固體 (1.19 g)。GPC (THF): M_n 9,957, M_w 18,661。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 12.08 – 13.78 (2 H), 7.33 – 9.29 (3 H), 5.83 – 6.95 (2 H), 3.16 – 5.74 (6 H), 1.99 – 2.68 (2 H), 1.54 (9 H), 1.24 (13 H), 0.71 – 0.98 (3 H)。SPF 測試: [39%, > 500]。

實施例 21 單體 7 與甘油單硬脂酸酯 (1:1 比例) 的聚合作用

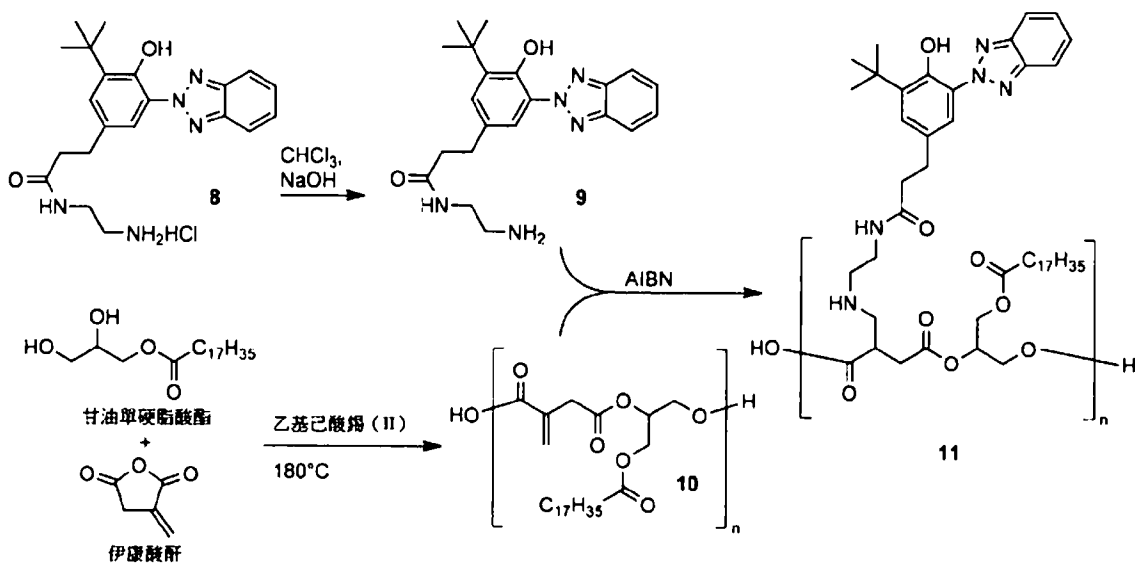
【0064】 將單體 7 (1.00 g, 1.61 mmol)、甘油單硬脂酸酯 (MYVEROL 18-06; 577 mg, 1.61 mmol) 及 DPTS 催化劑 (284 mg) 加至含有磁力攪拌子的 100 mL 經烘乾圓底燒瓶。在該燒瓶

裝上橡膠隔片，以氮氣沖洗，並浸入 50°C 油浴中。以注射器添加無水 CH_2Cl_2 (40 mL)，然後添加吡啶 (6 mL)；藉由攪拌，多數固體溶解在溶劑中，形成清澈溶液。將燒瓶從油浴移出，並使混合物冷卻到室溫。將二異丙基碳二醯亞胺以注射器加至經攪拌的反應混合物。將該混合物攪拌 25 小時，然後倒入劇烈攪拌的 MeOH (500 mL) 中。以真空過濾法收集所生成的沉澱物，並在約為 50°C 的真空烘箱乾燥隔夜。所生成的聚合物為奶油色的固體 (1.34 g)。HPLC 分析：0.01 wt. % 殘餘單體 7。GPC (THF)： M_n 13,036， M_w 24,948。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.53 – 13.89 (3 H), 7.40 – 9.02 (4 H), 5.71 – 7.23 (9 H), 3.54 – 5.58 (7 H), 2.06 – 2.58 (5 H), 1.00 – 2.03 (108 H), 0.88 (10 H)。

實施例 22 單體 7 與甘油單月桂酸甘在熔融狀況的聚合作用

【0065】 將三酸單體 7 (3.51 g)、己二酸 (1.15 g)、甘油單月桂酸甘 (MONOMULS 90-L 12；3.48 g) 及硬脂醇 (2.86 g) 秤量到 100 mL 2 頸圓底燒瓶中。在該燒瓶的側頸上安裝氮氣進氣口，且將中央頸上的蒸餾連接管連接到冰冷的接收燒瓶。將一磁力攪拌子加至該圓底燒瓶，然後將該燒瓶浸入置於磁力攪拌板上的油浴中。開始混合，並將混合物在氮氣包覆層底下加熱至內部溫度為 161°C。最初該反應混合物呈現為三酸 7 在其他熔融組分中的糊狀黃色懸浮液。50 分鐘之後，三酸單體 7 溶解，且反應混合物變為清澈的黃色溶液。將 4.97% 乙基己酸錫(II) 在 THF (0.217 g) 中的溶液加至該溶液。將該反應混合物在氮氣下攪拌 190 分鐘，生成一種黏稠的黃色液體，冷卻到室溫之後立即變成黏性固體。HPLC 分析：< 0.2 wt. % 殘餘單體 7。GPC (THF)： M_n 2,500， M_w 26,000。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 12.10 – 13.72 (1 H), 7.29 – 8.69 (3 H), 5.72 – 6.98 (5 H), 3.50 – 5.57 (14 H), 2.02 – 2.65 (8 H), 1.46 – 1.91 (18 H), 1.27 (65 H), 0.65 – 0.96 (9 H)。

實施例 23 以經胺官能化的苯并三唑 UV 發色基進行聚(甘油單硬脂酸酯/伊康酸酐)的聚合後修飾



式 IX。聚合後官能化作用

【0066】 在此實施例中，描述含有可官能化乙烯基的以單甘油酯為主的聚酯合成，以及將 UV 發色基共價結合到聚酯骨幹的方法。該方法繪示於式 IX 中。

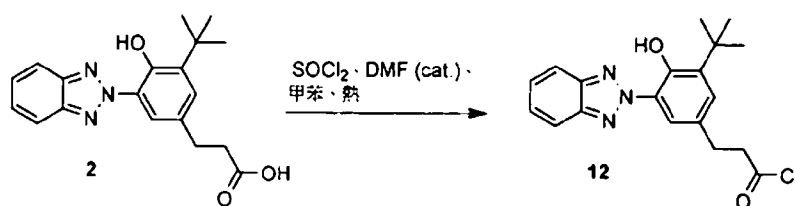
【0067】 3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)-N-(2-胺乙基)鹽酸丙醯胺（化合物 8）的合成法已描述於前案中（US 5166234）。將 8 的鹽酸鹽（5.0 g，12.0 mmol）加至帶有約 75 mL 氯仿（ CHCl_3 ）的 250 mL 分液漏斗。將 NaOH 水溶液（1 M，50 mL）加至該漏斗中。在搖晃混合物之後，將水層移除，並將 CHCl_3 層以 2 添加份的 NaOH 溶液洗滌。以數份鹽水洗滌 CHCl_3 層；並用廣用指示劑試紙監測所生成水溶液的 pH 值。重複鹽水洗滌，直到水溶液的 pH 值約為 7 為止。將 CHCl_3 溶液經 MgSO_4 乾燥，經由紙過濾，並以旋轉蒸發濃縮；在真空下將剩餘的溶劑移除，生成自由態鹼（化合物 9）。 ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ ppm 8.03 – 8.11 (m, 1 H), 7.94 (d, 1 H), 7.81 (t, 1 H), 7.53 – 7.63 (m, 2 H), 7.24 (d, 1 H),

4.73 (br. s., 3 H), 3.04 (q, 2 H), 2.87 (t, 2 H), 2.52 (t, 2 H), 2.42 (t, 2 H), 1.37 – 1.49 (m, 9 H)。

【0068】 將甘油單硬脂酸酯（一種單甘油酯，商品名為 MYVEROL 18-06，由 Kerry Group plc, Kerry, Ireland 販售；從 EtOAc 以再結晶純化；14.34 g, 40.0 mmol）、伊康酸酐（4.48 g, 40.0 mmol）及 2-乙基己酸錫(II)（3.6 μ L 在甲苯中的 0.33 莫耳溶液）加至含有磁力攪拌子的 250 mL 單頸圓底燒瓶。在該燒瓶安裝帶有 100 mL 圓底收集容器的蒸餾連接管及真空/氮氣連接管線。將該燒瓶置於真空底下並回填氮氣。將該反應燒瓶浸入預熱到 185°C 的油浴中；將該混合物攪拌 24 小時。將物質冷卻並以冷凍斷裂自反應燒瓶移出，然後在氮氣下加溫至室溫。生成的聚合物（10）為不透明固體，帶有淺褐橙色澤及蠟質黏稠度。GPC (THF) : M_n 3400, M_w 15700。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 6.70 – 6.86, 6.25 – 6.47, 5.66 – 6.02, 5.01 – 5.52, 3.94 – 4.68, 3.59 – 3.87, 3.21 – 3.47, 2.32, 2.18 – 2.23, 1.97 – 2.16, 1.49 – 1.71, 1.26, 0.77 – 0.98。

【0069】 將聚合物 10 (5.00 g, 11.0 mmol)、胺衍生的 UV 發色基 9 (2.11 g, 5.5 mmol) 及 2,2 ϕ -偶氮雙(2-甲基丙腈) (AIBN; 82 mg, 0.5 mmol) 加至含有磁力攪拌子的 250 mL 圓底燒瓶。將 THF (150 mL) 加至該燒瓶。在該燒瓶安裝回流冷凝器，然後將其浸入預溫到 50°C 的油浴中；將該反應混合物攪拌 72 小時。然後將該混合物逐滴加至攪拌中的冰冷甲醇 (400 mL)；將懸浮液置於 -20°C 冷凍櫃 30 分鐘。將甲醇從該燒瓶倒除，並以 200 mL 新鮮甲醇取代之；將該燒瓶置於冷凍庫 15 分鐘。經由紙真空過濾該懸浮液；以額外份數的甲醇洗滌沉澱物；在減壓下於室溫除去剩餘的溶劑，生成固體狀的共軛 11。GPC (THF) : M_n 900, M_w 5100。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 11.45 – 11.98 (1 H), 7.99 – 8.22 (1 H), 7.74 – 7.99 (2 H), 7.37 – 7.56 (2 H), 7.08 – 7.25 (1 H), 6.68 – 6.92 (1 H), 5.63 – 6.49 (2 H), 4.91 – 5.51 (3 H), 4.18 (22 H), 3.11 – 3.88 (16 H), 2.86 – 3.10 (5 H), 2.42 – 2.84 (10 H), 2.19 – 2.42 (15 H), 1.70 – 2.19 (6 H), 0.96 – 1.70 (193 H), 0.89 (19 H)。

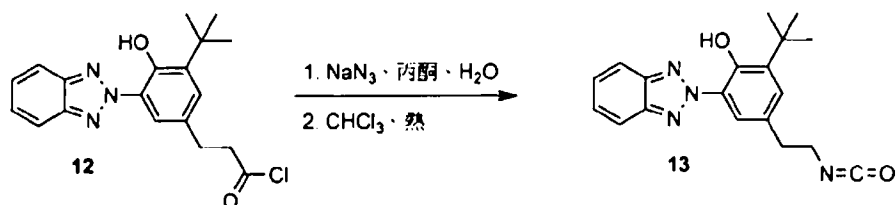
實施例 24 羧酸苯并三唑至 12 (3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)氯化丙醯)酸性氯化物的轉化作用



式 X。羧酸鹽 2 至酸性氯化物 12

【0070】 的轉化作用羧酸苯并三唑 2 至相對應酸性氯化物 12 的轉化作用繪示在式 X 中。將化合物 2 (50 g 147 mmol, 以如實施例 1 中所描述之方法合成) 加至含有磁力攪拌子的 1000 mL 3 頸燒瓶；在該燒瓶安裝回流冷凝器、氮氣進氣口及橡膠隔片。將無水甲苯 (約為 500 mL) 以套管穿越格片移至該燒瓶中。將亞硫酰氯 (16.1 mL, 221 mmol) 以注射器移至該燒瓶中；然後將 DMF (2.7 mL) 以注射器加至該燒瓶。將該燒瓶浸入設定為 80°C 的油浴中；攪拌懸浮液；固體開始分散，最終產生清澈溶液。在約 4 小時之後，使該反應混合物冷卻，將其移至圓底燒瓶並以旋轉蒸發濃縮。將所產生的油液用己烷研磨，生成米黃色固體。物質的懸浮液係藉由添加額外的己烷並加溫至回流、經由紙過濾並在攪拌的同時緩慢冷卻到室溫而再結晶。過濾所生成的米白色晶體並在 50°C 真空下乾燥。濃縮濾液，並實施第二次再結晶，生成第二批晶體；合併數批化合物 12 之質量為 44.7 克。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 11.88 (s, 1 H), 8.16 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 7.91 - 7.98 (m, 2 H), 7.47 - 7.54 (m, 2 H), 7.21 (d, *J* = 2.2 Hz, 1 H), 3.29 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 3.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H), 1.50 - 1.53 (s, 9 H)。

實施例 25 酸性氯化苯并三唑 12 至異氰酸酯 13 (2-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-6-(三級丁基)-4-(2-異氰酸乙基)酚)的轉化作用



式 XI。酸性氯化物 **12** 至異氰酸酯 **13**

【0071】 的轉化作用將疊氮化鈉 (NaN_3 , 2.5 g, 38 mmol；注意！ NaN_3 係一種劇毒) 小心的移至含有磁力攪拌子的單頸 500 mL 圓底燒瓶中。將去離子水 (20 mL) 加至該燒瓶；以混合溶解 NaN_3 ，生成清澈溶液。將該燒瓶浸入冰浴中。將酸性氯化物 **12** (7.0 g, 20 mmol) 及無水丙酮 (45 mL) 在正壓 N_2 大氣套手工作箱中移到壓力平衡的加料漏斗中。將酸性氯化物以溫和的旋轉攪拌溶解在丙酮中，生成清澈黃色溶液。將含有 **12** 的加料漏斗安裝至含有 NaN_3 水溶液的燒瓶中；在加料漏斗的頂端安裝連接到 Schlenk 線的 N_2 連接管。將 **12** 溶液逐滴添加到 NaN_3 溶液。在添加數滴之後，開始出現懸浮在水溶液中的白色沉澱物。在 30 分鐘內完成 **12** 的完整添加；持續在冰浴中混合 20 分鐘。將水 (30 mL) 加至所生成的白色漿體；藉由在真空下經玻料過濾而收集固體。將白色固體移至分液漏斗中，接著加入 CHCl_3 (185 mL)。搖晃燒瓶並使層與層之間分離。將較低處的有機層從小量水層移除，並經 Na_2SO_4 乾燥。將溶液過濾；將濾液置於含有磁力攪拌子的單頸 500 mL 圓底燒瓶中；在該燒瓶安裝具有氮氣進氣口連接管的回流冷凝器，並將其浸入油浴中。於 30 分鐘期間內，在攪拌的同時緩慢加熱溶液至回流。最終的油浴溫度為 65°C 。當油浴溫度超過 55°C 時，溶液中的起泡作用變得明顯。使該反應回流共 90 分鐘。然後以旋轉蒸發除去 CHCl_3 ；將所生成的油液靜置隔夜使其結晶，生成淺灰色固體狀的產物 **12** (5.8 g)。 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 11.91 (s, 1 H), 8.18 (d, $J=1.9$ Hz, 1 H), 7.92 - 7.98 (m, 2 H), 7.47 - 7.53 (m, 2 H),

7.23 (d, $J=2.1$ Hz, 1 H), 3.59 (t, $J=6.9$ Hz, 2 H), 2.96 (t, $J=6.9$ Hz, 2 H), 1.52 (s, 9 H)。

實施例 26SPF 結果的內容

【0072】 前述實施例中所描述的聚合物選擇之體外 SPF 測定結果彙整於

【0073】 表 1 用來測定聚合物樣品的體外測試方法描述於實施例 3。

表 1 選擇實施例之體外 SPF 測試結果的總結

實施例#	媒劑	媒劑中的聚合物重量百分比	體外 SPF
3	FINSOLV TN	50	17.5
	FINSOLV TN	40	12.7
	FINSOLV TN	30	11.3
	FINSOLV TN	20	10.7
	FINSOLV TN	10	6.0
4	FINSOLV TN	29	19.3
	FINSOLV TN	40	29.0
5	FINSOLV TN	19	16
	FINSOLV TN	38	22.7
6	FINSOLV TN	20	10.4
7	FINSOLV TN	20	10.6
	FINSOLV TN	40	15.0
8	FINSOLV TN	10	5.0
	FINSOLV TN	21	11.0
	FINSOLV TN	29	14.0
	FINSOLV TN	40	17.0
9	FINSOLV TN	34	14.7
	FINSOLV TN	20	13.7
10	FINSOLV TN	40	44.0
	FINSOLV TN	35	20.0
	FINSOLV TN	25	15.0
11	FINSOLV TN	40	22.0
	FINSOLV TN	20	9.0
	FINSOLV TN	10	6.0
12	FINSOLV TN	40	22.0
	FINSOLV TN	75	155.0
13	FINSOLV TN	63	76.0
14	FINSOLV TN	58	118.0
	FINSOLV TN	40	16.0

18	FINSOLV TN	20	23.0
20	FINSOLV TN	39	> 500

【符號說明】 無

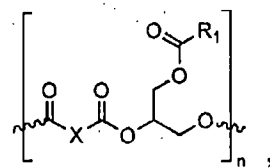
申請專利範圍

1. 一種紫外線輻射吸收性聚合物組成物，其包含單甘油酯與含有 UV 發色基之多元酸單體的反應產物，其中該 UV 發色基係選自由下列組成之群組：三唑、二苯甲醯甲烷、4-胺苯甲酸及其烷酯；鄰胺苯甲酸及其烷酯；水楊酸及其烷酯；羥基桂皮酸及其烷酯；二羥基二苯甲酮、二羧基二苯甲酮及羥基羧基二苯甲酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基查耳酮、二羧基查耳酮及羥基羧基查耳酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基香豆素、二羧基香豆素及羥基羧基香豆素及其烷酯或醯鹵衍生物；苯并咪唑衍生物、苯并呋唑衍生物、3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)、6-辛基-2-(4-(4,6-二([1,1'-聯苯]-4-基)-1,3,5-三呋-2-基)-3-羥基苯氧基)丙酸酯及 2,2',2''-(((1,3,5-三呋-2,4,6-三基)參(3-苯酚-4,1-二基))參(氧基))三辛基三丙酸酯。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該單甘油酯係選自由甘油單硬脂酸酯 (glycerol monostearate)、甘油單十六酸酯 (glycerol monopalmitate)、甘油單十四酸酯 (glycerol monomyristate)、甘油單癸酸酯 (glycerol monocaprate)、甘油單癸酸酯 (glycerol monodecanoate)、甘油單月桂酸酯 (glycerol monolaurate)、甘油單亞麻油酸酯 (glycerol monolinoleate) 及甘油單油酸酯 (glycerol monooleate) 組成之群組。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包含該單甘油酯、該含有 UV 發色基之多元酸單體及一種選自由下列組成之群組的多元醇的反應產物：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、雙-2-羥基乙基醚、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、線性聚乙二醇、分枝聚乙二醇、線性聚丙二醇、分枝聚丙二醇、線性聚(乙二醇-共-丙二醇)及分枝聚(乙二醇-共-丙二醇)二醇、

106 年 03 月 20 日修正

聚丙三醇、聚甘油酯、丙三醇、單醣、雙醣類、多醣類及末端以甲醇基團官能化之線性聚矽氧烷。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該聚合物組成物係該單甘油酯、該含有 UV 發色基之多元酸單體及一種選自由下列組成之群組的多元酸的反應產物：選自由琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸及癸二酸組成之群組的天然多功能羧酸；選自由縮二羧乙酸、蘋果酸、酒石酸及檸檬酸組成之群組的羧酸；及選自由反丁烯二酸及順丁烯二酸組成之群組的不飽和酸。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該紫外線輻射吸收性聚合物組成物的重量平均分子量為約 500 至約 50,000。
6. 一種包含聚合物的紫外線輻射吸收性聚合物組成物，該聚合物包含重複單元

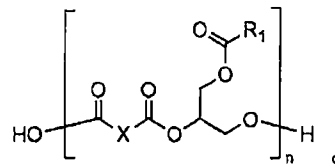


其中 X 包含 UV 發色基，且 R₁ 係具有數量在 4 及 30 之間的碳原子的飽和或不飽和烴部分，其中該 UV 發色基係選自由下列組成之群組：三唑、二苯甲醯甲烷、4-胺苯甲酸及其烷酯；鄰胺苯甲酸及其烷酯；水楊酸及其烷酯；羧基桂皮酸及其烷酯；二羧基二苯甲酮、二羧基二苯甲酮及羧基羧基二苯甲酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羧基查耳酮、二羧基查耳酮及羧基羧基查耳酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羧基香豆素、二羧基香豆素及羧基羧基香豆素及其烷酯或醯鹵衍生物；苯并咪唑衍生物、苯并噁唑衍生物、3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羧基)-6-辛基-2-(4-(4,6-二([1,1'-聯苯]-4-基)-1,3,5-三唑

106 年 03 月 20 日修正

-2-基)-3-羥基苯氧基)丙酸酯及 2,2',2''-(((1,3,5-三吡-2,4,6-三基)參(3-苯酚-4,1-二基))參(氧基))三辛基三丙酸酯。

7. 如申請專利範圍第 6 項之紫外線輻射吸收性聚合物組成物，其包含具有下列結構之聚合物

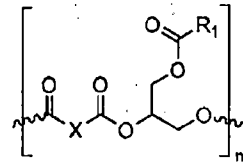


8. 如申請專利範圍第 6 項之紫外線輻射吸收性聚合物組成物，其中 n 係使得該紫外線輻射吸收性聚合物組成物的重量平均分子量為約 500 至約 50,000 的數字。

9. 一種組成物，其包含化妝品可接受之局部載體及紫外線輻射吸收性聚合物組成物，該紫外線輻射吸收性聚合物組成物包含單甘油酯及含有 UV 發色基之多元酸單體的反應產物，其中該 UV 發色基係選自由下列組成之群組：三唑、二苯甲醯甲烷、4-胺苯甲酸及其烷酯；鄰胺苯甲酸及其烷酯；水楊酸及其烷酯；羥基桂皮酸及其烷酯；二羥基二苯甲酮、二羧基二苯甲酮及羥基羧基二苯甲酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基查耳酮、二羧基查耳酮及羥基羧基查耳酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基香豆素、二羧基香豆素及羥基羧基香豆素及其烷酯或醯鹵衍生物；苯并咪唑衍生物、苯并噁唑衍生物、3-(3-(2H- 苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)、6-辛基-2-(4-(4,6-二([1,1'-聯苯]-4-基)-1,3,5-三吡-2-基)-3-羥基苯氧基)丙酸酯及 2,2',2''-(((1,3,5-三吡-2,4,6-三基)參(3-苯酚-4,1-二基))參(氧基))三辛基三丙酸酯。

106 年 03 月 20 日修正

10. 一種組成物，其包含化妝品可接受之局部載體及包含聚合物的紫外線輻射吸收性聚合物組成物，該聚合物包含重複單元：



其中 X 包含一 UV 吸收性發色基，其係選自由下列組成之群組：三唑、二苯甲醯甲烷、4-胺苯甲酸及其烷酯；鄰胺苯甲酸及其烷酯；水楊酸及其烷酯；羥基桂皮酸及其烷酯；二羥基二苯甲酮、二羧基二苯甲酮及羥基羧基二苯甲酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基查耳酮、二羧基查耳酮及羥基羧基查耳酮及其烷酯或醯鹵衍生物；二羥基香豆素、二羧基香豆素及羥基羧基香豆素及其烷酯或醯鹵衍生物；苯并咪唑衍生物、苯并呋唑衍生物、3-(3-(2H-苯并[d][1,2,3]三唑-2-基)-5-(三級丁基)-4-羥苯基)、6-辛基-2-(4-(4,6-二([1,1'-聯苯]-4-基)-1,3,5-三吡-2-基)-3-羥基苯氧基)丙酸酯及 2,2',2''-(((1,3,5-三吡-2,4,6-三基)參(3-苯酚-4,1-二基))參(氧基))三辛基三丙酸酯。

圖式

無