

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99109787.4

[51] Int. Cl.

A61K 31/075 (2006.01)

A61K 31/215 (2006.01)

A61K 31/16 (2006.01)

A61K 8/30 (2006.01)

A61Q 5/00 (2006.01)

A61Q 17/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1250207C

[51] Int. Cl. (续)

C07C 59/40 (2006.01)

C07C 69/612 (2006.01)

C07C 69/73 (2006.01)

C07C 49/20 (2006.01)

C07C 233/01 (2006.01)

C07C 255/01 (2006.01)

[22] 申请日 1999.6.26 [21] 申请号 99109787.4

[30] 优先权

[32] 1998. 6. 26 [33] DE [31] 19828463.2

[71] 专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 T·哈贝克 H·维斯滕菲尔德

T·温施

审查员 郝建欣

[74] 专利代理机构 中国专利代理（香港）有限公司

代理人 温宏艳

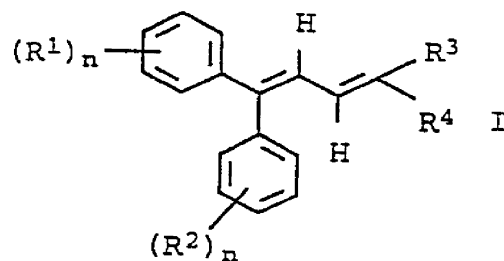
权利要求书 6 页 说明书 33 页

[54] 发明名称

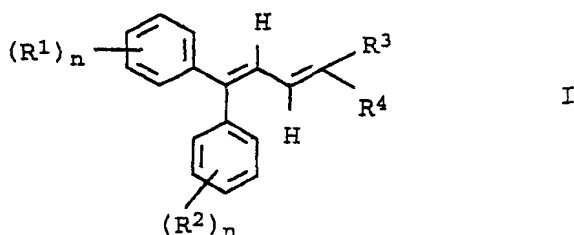
4, 4 - 二芳基丁二烯类化合物及其作为紫外线滤光剂的应用

[57] 摘要

一种具有式 I 的 4, 4 - 二芳基丁二烯类化合物在化妆品和药制剂中作为水溶性的不感光的紫外线滤光剂防止人的皮肤或头发受到阳光的伤害的应用, 它可以单独使用或与在紫外光区域内吸收且已知本身可用于化妆品和药制剂的化合物同时使用: 其中变量的含义如说明书所述。



1. 一种具有式 I 的 4,4-二芳基丁二烯类化合物在化妆品和药学制剂中作为水溶性的不感光的紫外线滤光剂防止人的皮肤或头发受到阳光的损伤的应用, 它单独使用或与在紫外光区域内吸收且已知本身可用于化妆品和药学制剂的化合物同时使用:



其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

- 10 R¹ 和 R²

氢、CH₃、CH₃O、SO₃Na、COONa;

R³ 氢、COOR⁵、COR⁵、CONR⁵R⁶、CN;

R⁴ COOR⁶、COR⁶、CONR⁵R⁶;

R⁵ 氢、[X]ₒ-R⁷、C₁-C₆-亚烷基-SO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-PO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-N(R⁸)₃A⁻;

- 15 R⁶ [X]ₒ-R⁷、C₁-C₆-亚烷基-SO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-PO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-N(R⁸)₃A⁻;

X -CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH(CH₃)-CH₂-Z-, -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-, -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-Z-;

A Cl、Br、I、SO₄R⁹;

Y 氢、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺;

- 20 Z O、NH;

R⁷ 和 R⁸

氢、C₁-C₆-烷基、C₂-C₆-链烯基、C₁-C₆-酰基;

R⁹ 氢、C₁-C₆-烷基、C₂-C₆-链烯基;

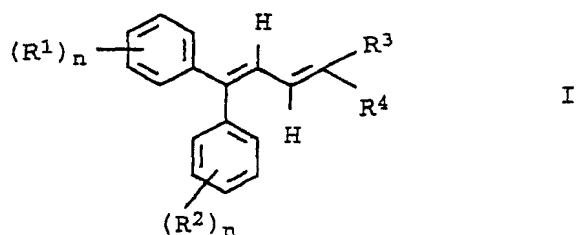
n 1-3;

- 25 o 1-50。

2. 权利要求 1 所述式 I 的化合物 用作水溶性的不感光紫外线 A 滤光剂的应用。

3. 权利要求 1 或 2 所述式 I 的化合物 在化妆品和药学制剂中用作水溶性的紫外线稳定剂的应用。

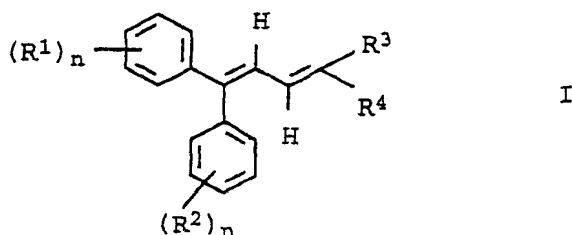
- 5 4. 一种含遮光剂、可防止人的表皮或头发受到 280—400nm 范围内的紫外线的伤害的化妆品或药学制剂，它在化妆品上或药学上适用的载体中含有有效量的用作不感光的紫外线滤光剂的式 I 化合物，该化合物单独使用或与能够在紫外光区域内吸收且已知本身可用于化妆品和药学制剂的化合物同时使用：



10

其中变量的含义如权利要求 1 所述。

5. 一种具有式 I 的 4,4'-二芳基丁二烯类化合物，



15

其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物，其中相互独立的变量具有如下含义：

R¹ 和 R²

- 20 氢、CH₃、CH₃O、SO₃Na、COONa;

R³ 氢、COOR⁵、COR⁵、CONR⁵R⁶、CN;

R⁴ COOR⁶、COR⁶、CONR⁵R⁶;

R^5 氢、 $[X]_0-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- PO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$;

R^6 $[X]_0-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- PO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$;

X $-CH_2-CH_2-Z-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-Z-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Z-$ 、 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-Z-$;

5 A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;

Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $N(R^8)_4^+$;

Z O 、 NH ;

R^7 和 R^8

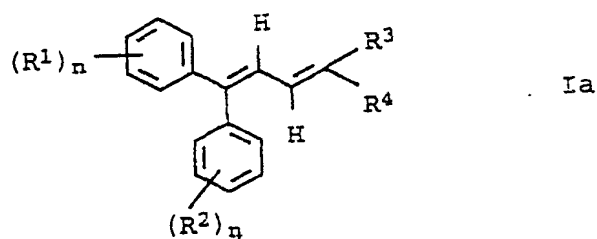
氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_1-C_6 -酰基;

10 R^9 氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基;

n 1-3;

o 1-50。

6. 一种如权利要求5所述的具有式 Ia 的 4,4-二芳基丁二烯,



15

其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

R^1 和 R^2

20 氢、 CH_3 、 CH_3O 、 SO_3Na 、 $COONa$;

R^3 $COOR^5$ 、 $CONR^5R^6$ 、 CN ;

R^4 $COOR^6$ 、 $CONR^5R^6$;

R^5 氢、 $[X]_0-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$;

R^6 $[X]_0-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$;

25 X $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;

A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;

Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{N}(\text{R}^8)_4^+$;

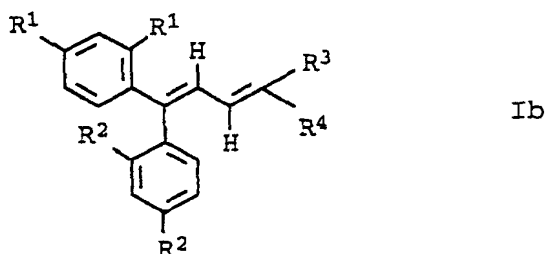
$\text{R}^7\text{--R}^9$

氢、 $\text{C}_1\text{--C}_3$ -烷基;

n 1-3;

5 o 1-50。

7. 一种如权利要求5所述的具有式 Ib 的 4,4-二芳基丁二烯,



其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立
10 的变量具有如下含义:

R^1 和 R^2

氢、 CH_3 、 CH_3O ;

R^3 COOR^5 、 CONR^5R^6 、 CN ;

R^4 COOR^6 、 CONR^5R^6 ;

15 R^5 氢、 $[\text{X}]_o\text{--R}^7$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ -亚烷基- SO_3Y 、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ -亚烷基- $\text{N}(\text{R}^8)_3^+\text{A}^-$;

R^6 $[\text{X}]_o\text{--R}^7$ 、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ -亚烷基- SO_3Y 、 $\text{C}_1\text{--C}_6$ -亚烷基- $\text{N}(\text{R}^8)_3^+\text{A}^-$;

X $-\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--O}-$;

A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;

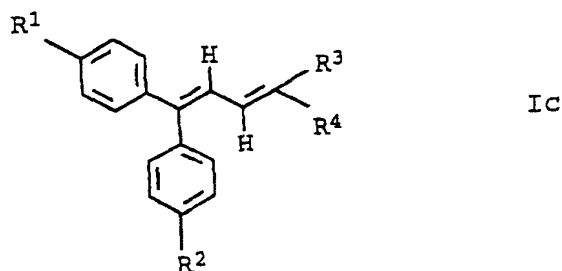
Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{N}(\text{R}^8)_4^+$;

20 $\text{R}^7\text{--R}^9$

氢、 $\text{C}_1\text{--C}_3$ -烷基;

o 1-50。

8. 一种如权利要求5所述的具有式 Ic 的 4,4-二芳基丁二烯,



其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

R^1 和 R^2

5 氢、 CH_3 、 CH_3O ;

R^3 $COOR^5$ 、 $CONR^5R^6$ 、 CN ;

R^4 $COOR^6$ 、 $CONR^5R^6$;

R^5 氢、 $[X]_o-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$;

R^6 $[X]_o-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$;

10 X $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;

A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;

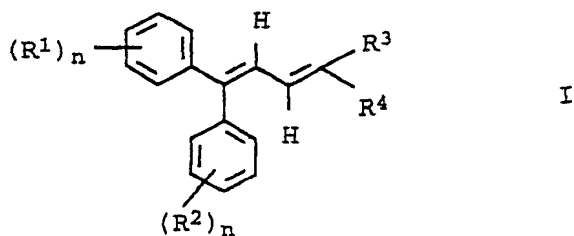
Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $N(R^8)_4^+$;

R^7-R^9

 氢、 C_1-C_3 -烷基;

15 o 1-50。

9. 一种用作药物的具有式 I 的化合物:



其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

20 R^1 和 R^2

 氢、 CH_3 、 CH_3O 、 SO_3Na 、 $COONa$;

- R^3 氢、 COOR^5 、 COR^5 、 CONR^5R^6 、 CN ;
 R^4 COOR^6 、 COR^6 、 CONR^5R^6 ;
 R^5 氢、 $[\text{X}]_0\text{-R}^7$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-SO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-PO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-N(R}^8)_3^+\text{A}^-$;
 R^6 $[\text{X}]_0\text{-R}^7$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-SO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-PO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-N(R}^8)_3^+\text{A}^-$;
5 X $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-Z-}$;
 A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;
 Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{N(R}^8)_4^+$;
 Z O 、 NH ;
10 R^7 和 R^8
 氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-烷基}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-链烯基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-酰基}$;
 R^9 氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-烷基}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-链烯基}$;
 n 1-3;
 o 1-50。
15 10. 一种药制剂, 它包括有效量的至少一种如权利要求 1 所述的式 I 化合物。

4, 4-二芳基丁二烯类化合物及其作为紫外线滤光剂的应用

技术领域

- 5 本发明涉及 4, 4-二芳基丁二烯类化合物在化妆品和药制剂中作为水溶性的不感光的紫外线滤光剂防止人的表皮或头发受到紫外光照射，尤其是 320—400nm 的紫外光的伤害的应用。

背景技术

- 10 用于化妆品和药制剂的遮光剂具有预防或至少是减少阳光对人的皮肤的危害影响的作用。然而，这些遮光剂也可用于保护其它成分免受紫外光照射而分解或破坏。美发制剂的目的就是减少紫外线对角蛋白纤维的损害。

照射到地球表面的太阳光包括紫外线 B (280—320nm) 和紫外线 A (>320nm)，它们直接与可见光相邻。现已证实，尤其是在紫外线 B 照射的情况下，能晒黑人的皮肤。因此，工厂生产了大量吸收紫外线 B 的物质，以防止晒黑。

- 15 皮肤病学研究现已证实，紫外线 A 也完全有可能导致皮肤损伤和变态反应，例如，损伤角蛋白或弹性蛋白。这样就降低了皮肤的弹性和贮水能力，即皮肤的柔软性变差且易产生皱纹。在太阳光照射的区域内，引人注目的皮肤癌高发率有力地表明，显然太阳光尤其是紫外线 A 也可引起细胞的遗传信息损伤。所有这些发现说明，很有必要生产出有效的滤除紫外线 A 的物质。

- 20 因此对一种用于化妆品和药制剂的遮光剂的需求不断增加，这种遮光剂尤其可用作紫外线 A 滤光剂，且它的吸收最大值应在 320—380nm 范围内。为了通过使用最小量的遮光剂来达到所需效果，就要求这种类型的遮光剂还应具有非常专一的消光性。用于化妆品的遮光剂也必须符合许多其它要求，例如，良好的水溶性或易溶于水混溶性溶剂如乙醇中、用它们制成的溶液或乳液具有较强的稳定性、可接受的毒性以及轻微的固有气味和颜色。

遮光剂必须符合的另一个要求是有足够的耐光性。然而，使用迄今可得到的吸收紫外线 A 的遮光剂，不能保证有足够的耐光性，甚至根本就没有。

- 30 法国专利号 2 440 933 公开了将 4-(1, 1-二甲基乙基)-4'-甲氧基二苯甲酰基甲烷用作紫外线 A 滤光剂。它提出将这种由 GIVAUDAN 销售的名为“PARSOL 1789”的紫外线 A 滤光剂与各种紫外线 B 滤光剂结合使用，以吸收 280—380nm 波长的所有紫外线。

然而, 当将这种紫外线 A 滤光剂单独使用或与紫外线 B 滤光剂结合使用, 以保证皮肤在日光浴期间能得到长期持续的保护时, 它却不具有足够的光化学稳定性, 这就意味着如果要使皮肤抵御所有紫外线, 就需要经常且间隔短地重复使用。

基于这一原因, EP-A-0 514 491 公开了通过加入本身用作紫外线 B 滤光剂的
5 2-氰基-3, 3-二苯基丙烯酸酯, 以使不感光性不足的紫外线 A 滤光剂稳定。

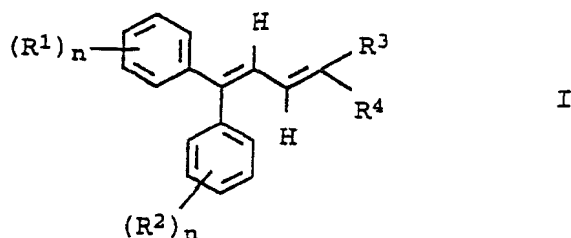
而且在 EP-A-0 251 398 中提出了将吸收紫外线 A 的发色团与紫外线 B 通过连接剂结合在一个分子中。这种方法的缺陷是, 首先化妆品制剂中的紫外线 A 和紫外线 B 的自由结合就不再可能了, 并且困难在于发色团的化学键仅允许某些结合。

10 US 4, 950, 467 描述了 2, 4-戊二烯酸衍生物作为紫外吸收剂在化妆品中的应用。在该专利中所提及的优选的单芳基取代的化合物同样具有耐光性不足的缺点。

发明内容

本发明的一个目的是提供具有强消光性、在紫外线 A 范围内吸收的、用于化
15 妆品和药物的遮光剂, 该遮光剂为不感光的、稍有一点固有颜色即锐谱带结构, 并且易溶于水或水混溶性溶剂中。

本发明的目的是通过以下实现的, 将具有式 I 结构的 4, 4-二芳基丁二烯类化合物作为水溶性的不感光紫外线滤光剂用于化妆品和药学制剂中, 以使人的皮肤或头发不受阳光的损伤, 它可以单独使用或与在紫外光区域内吸收且已知本身可
20 用于化妆品和药学制剂的化合物同时使用:



其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

25 R¹ 和 R²

氢、C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₁₀-链烯基、C₃-C₁₀-环烷基、C₃-C₁₀-环链烯基、C₁-C₁₂-烷氧基、C₁-C₂₀-烷氧羰基、C₁-C₁₂-烷基氨基、C₁-C₁₂-二烷基氨基、芳基、杂芳基, 未

取代或取代的取代基团,它具有水溶解性,并选自于羧酸盐、磺酸盐或铵盐中;

R^3 氢、 $\text{COO } R^5$ 、 $\text{CO } R^5$ 、 $\text{CON } R^5$ R^6 、 CN ;

R^4 $\text{COO } R^6$ 、 $\text{CO } R^6$ 、 $\text{CON } R^5$ R^6 ;

5 R^5 氢、 $[\text{X}]_o\text{-}R^7$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-SO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-PO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-N}(\text{R}^8)_3\text{A}^-$;

R^6 $[\text{X}]_o\text{-}R^7$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-SO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-PO}_3\text{Y}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-亚烷基-N}(\text{R}^8)_3\text{A}^-$;

X $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Z-}$ 、 $\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-Z-}$;

A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;

Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{N}(\text{R}^8)_4^+$;

Z O 、 NH ;

R^7 和 R^8

15 氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-烷基}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-链烯基}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-酰基}$;

R^9 氢、 $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-烷基}$ 、 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-链烯基}$;

n 1-3;

o 1-150。

R^1 和 R^2 中的烷基可以是支链或无支链的 $\text{C}_1\text{-C}_{\infty}\text{-烷基链}$,优选甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基或正二十烷基。

R^1 和 R^2 中的链烯基可以是支链或无支链的 $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-链烯基链}$,优选乙烯基、丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、2-甲基-1-丁烯基、

2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-己烯基、2-己烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、1-辛烯基或2-辛烯基。

上述 R^1 和 R^2 中的环烷基优选支链或无支链的 C_3 - C_{10} -环烷基，例如，环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、1-甲基环丙基、

- 5 1-乙基环丙基、1-丙基环丙基、1-丁基环丙基、1-戊基环丙基、1-甲基-1-丁基环丙基、1,2-二甲基环丙基、1-甲基-2-乙基环丙基、环辛基、环壬基或环癸基。

上述 R^1 和 R^2 中的环链烯基优选支链或无支链的含一个或多个双键的 C_3 - C_{10} -环链烯基，例如，环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、1,3-环己二烯基、1,4-环己二烯基、环庚烯基、环庚三烯基、环辛烯基、1,5-环辛二烯基、环辛四烯基、环壬烯基或环癸烯基。

- 10 环链烯基和环烷基可以未被取代或者被一个或多个如1-3个基团取代，这些基团例如，卤素如氟、氯或溴、氰基、硝基、氨基、 C_1 - C_4 -烷基氨基、 C_1 - C_4 -二烷基氨基、羟基、 C_1 - C_4 -烷基、 C_1 - C_4 -烷氧基、或其它基团，或者含1-3个杂原子如硫、氮，其游离价可以用环内的氢或 C_1 - C_4 -烷基或氧使之饱和。
- 15

R^1 和 R^2 中的适合的烷氧基是那些含1-12个碳原子的基团，优选含1-8个碳原子者。

上述例子有：

- | | | |
|----|--------------|------------|
| | 甲氧基 | 乙氧基 |
| 20 | 异丙氧基 | 正丙氧基 |
| | 1-甲基丙氧基 | 正丁氧基 |
| | 正戊氧基 | 2-甲基丙氧基 |
| | 3-甲基丁氧基 | 1,1-二甲基丙氧基 |
| | 2,2-二甲基丙氧基 | 己氧基 |
| 25 | 1-甲基-1-乙基丙氧基 | 庚氧基 |
| | 辛氧基 | 2-乙基己氧基 |

R^1 和 R^2 中的烷氧基羰基的例子为含上述烷氧基或含来源于高级醇（如最高达20个碳原子的异 C_{15} 醇）的基团的酯。

- 30 R^1 和 R^2 中适合的单-或二烷基氨基为那些包含具有1-12个碳原子的烷基的基团，这些烷基例如，甲基、正丙基、正丁基、2-甲基丙基、1,1-二甲基丙基、己

基、庚基、2-乙基己基、异丙基、1-甲基丙基、正戊基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-甲基-1-乙基丙基和辛基。

芳基是指芳族环或在环状系统含 6—18 个碳原子的环状系统,例如,苯基或萘基,它们各自可以未被取代或者被一个或多个基团取代,这些基团例如,卤素如氟、氯或溴、氰基、硝基、氨基、 C_1-C_4 -烷基氨基、 C_1-C_4 -二烷基氨基、羟基、 C_1-C_4 -烷基、 C_1-C_4 -烷氧基、或其它基团,优选未取代的或取代的苯基、甲氧苯基和萘基。

杂芳基优选含一个或更多芳香杂 3—7 元环的单一或稠合芳香环系。环中或环系中的杂原子可以是氮、硫和/或氧原子中的一种或多种。

R^1 和 R^2 中的亲水基,即可使式 I 化合物溶于水的基团,例如有羧基和次硫基(sulfoxy radicals),尤其是其含有任何生理上可接受的阳离子的盐,如碱金属盐或者如三(羟烷基)铵盐或 2-甲基-1-丙醇-2-铵盐之类的三烷基铵盐。铵基,尤其是烷基铵基,也是适合的基团,它们含有任何生理上可接受的阴离子。

所述的 R^5 和 R^6 中带有亲水基 SO_3Y 、 PO_3Y 、 $N(R^8)_3^+A^-$ 的亚烷基可以是支链或无支链的 C_1-C_6 -亚烷基,优选亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1-甲基亚乙基、1,4-亚丁基、1-甲基亚丙基、2-甲基亚丙基、1,5-亚戊基或 1,6-亚己基。

R^5 和 R^6 中的 $[X]_n-R^7$ 尤其是指包含 1—150 个单体单元的聚亚烷基二醇,优选 1—50 个单体单元,特别优选 1—30 个单体单元。 X 可以是亚烷基二醇(alkylene glycol)单体单元,它选自乙二醇、正丙二醇、1-甲基乙二醇、正丁二醇和 1-乙基乙二醇。优选的单体单元为乙二醇、正丙二醇和 1-甲基乙二醇。

聚亚烷基二醇可以末端甲基化、链烯化或酰化。

所述的 R^7-R^9 中的烷基可以是支链或无支链的 C_1-C_6 -烷基链,优选甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基或 1-乙基-2-甲基丙基。

上述 R^7-R^9 中的链烯基可以是支链或无支链的 C_2-C_6 -链烯基链,优选乙烯基、丙烯基、异丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、2-甲基-1-丁烯

基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-己烯基或2-己烯基。

上述 R^7 和 R^8 中的酰基是 C_1-C_6 -酰基, 优选甲酰基、乙酰基、丙酰基或正丁酰基。

适合 $[X]$ 。- R^7 的也可是聚亚烷基聚胺, 尤其是也可包含 1—150 个单体单元的聚乙烯亚胺, 其中优选 1—50 单体单元, 尤其优选 1—30 单体单元。

5 优选的式 I 化合物是那些其中

R^1 和 R^2

为彼此独立的氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -烷氧基、 C_1-C_8 -烷基氨基、 C_1-C_8 -二烷基氨基, 具有水溶解性的取代集团, 并且选自于羧酸盐、磺酸盐或铵基中;

R^3 为 $COO R^5$ 、 $CON R^5 R^6$ 、 CN ;

10 R^4 为 $COO R^6$ 、 $CON R^5 R^6$;

R^5 为氢、 $[X]$ 。- R^7 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3A^-$;

R^6 为 $[X]$ 。- R^7 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3A^-$;

X 为 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$;

A 为 Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ;

15 Y 为 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $N(R^8)_4^+$;

R^7 和 R^9

为氢、 C_1-C_3 -烷基;

n 为 1-3;

o 为 1-50。

20 对于 R^1 和 R^2 尤其优选的 C_1-C_8 -烷基是甲基、乙基、正丙基、1-甲基乙基、正丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1, 1-二甲基乙基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2, 2-二甲基丙基或 2-乙基己基。

适合 R^1 和 R^2 的烷氧基优选含有 1—8 个碳原子者, 特别优选有 1—4 个碳原子的烷氧基。

25 上述的实施例可以是:

甲氧基

乙氧基

异丙氧基

正丙氧基

正丁氧基

1-甲基丙氧基

2-甲基丙氧基

30 适合 R^1 和 R^2 且尤其优选的单烷基氨基或二烷基氨基是甲基、乙基、正丙基、

正丁基、2-甲基丙基、1,1-二甲基丙基或2-乙基己基。

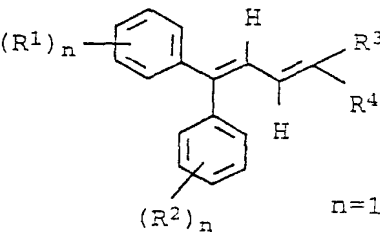
上述 R⁷—R⁹ 中尤其优选的 C₁—C₃-烷基是甲基、乙基、正丙基或异丙基。

R⁵ 和 R⁶ 中特别优选的亚烷基是带有亲水基 SO₃Y、PO₃Y 或 N(R⁸)₃⁺A⁻ 的基团，它可以是上述的亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、1-甲基亚乙基或 1,4-亚丁基。

5 取代基 R¹ 和 R² 可在邻位、间位和/或对位分别与芳香环连接。在二取代的芳香环 (n=2) 的情况下，R¹ 和 R² 可在邻位/对位或间位/对位。当 n=1 时优选的式 I 化合物为那些 R¹ 与 R² 完全相同者，且两个基团为对位。

而且，其中取代基 R¹—R⁴ 按表 1 所给的方式结合的式 I 化合物具有特殊的不感光性：

10 表 1:



15

R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
H	H		H	COR ⁶
H	H		H	CONR ⁵ R ⁶
H	H		COOR ⁵	COOR ⁶
H	H		COOR ⁵	COR ⁶
H	H		COR ⁵	COR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COR ⁵ R ⁶
H	H		CN	COR ⁶
H	H		CN	COR ⁵ R ⁶
C ₁ —C ₈ -烷氧基	C ₁ —C ₈ -烷氧基	对位	H	COR ⁶
C ₁ —C ₈ -烷氧基	C ₁ —C ₈ -烷氧基	邻位	H	COR ⁶

R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	对位	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	邻位	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -烷氧基	C ₁ -C ₈ -烷氧基	间位	CN	CONR ⁵ R ⁶

R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁵
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁵
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	对位	CN	CONR ⁵ R ⁶

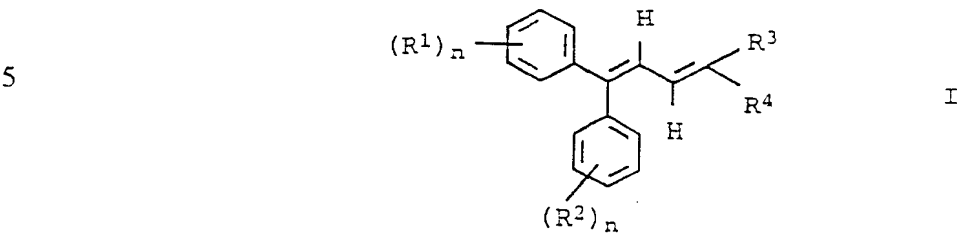
R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	邻位	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -烷基	C ₁ -C ₁₂ -烷基	间位	CN	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	H	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	H	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	H	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	H	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	H	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	H	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	COOR ⁵	COOR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	COOR ⁵	COOR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	COOR ⁵	COOR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	COOR ⁵	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	COOR ⁵	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	COOR ⁵	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	COR ⁵	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	COR ⁵	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	COR ⁵	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	CN	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	CN	COR ⁶

R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
羧酸盐	羧酸盐	间位	CN	COR ⁶
羧酸盐	羧酸盐	对位	CN	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	邻位	CN	CONR ⁵ R ⁶
羧酸盐	羧酸盐	间位	CN	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	H	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	H	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	H	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	H	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	H	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	H	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	COOR ⁵	COOR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	COOR ⁵	COOR ⁵
磺酸盐	磺酸盐	间位	COOR ⁵	COOR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	COOR ⁵	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	COOR ⁵	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	COOR ⁵	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	COR ⁵	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	COR ⁵	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	COR ⁵	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁵
磺酸盐	磺酸盐	对位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶

R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
磺酸盐	磺酸盐	对位	CN	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	CN	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	CN	COR ⁶
磺酸盐	磺酸盐	对位	CN	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	邻位	CN	CONR ⁵ R ⁶
磺酸盐	磺酸盐	间位	CN	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	对位	H	COR ⁶
铵	铵	邻位	H	COR ⁶
铵	铵	间位	H	COR ⁶
铵	铵	对位	H	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	邻位	H	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	间位	H	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	对位	COOR ⁵	COOR ⁵
铵	铵	邻位	COOR ⁵	COOR ⁵
铵	铵	间位	COOR ⁵	COOR ⁵
铵	铵	对位	COOR ⁵	COR ⁶
铵	铵	邻位	COOR ⁵	COR ⁶
铵	铵	间位	COOR ⁵	COR ⁶
铵	铵	对位	COR ⁵	COR ⁶
铵	铵	邻位	COR ⁵	COR ⁶
铵	铵	间位	COR ⁵	COR ⁶
铵	铵	对位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
铵	铵	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
铵	铵	间位	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
铵	铵	对位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
铵	铵	邻位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
铵	铵	间位	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
铵	铵	对位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶

R ¹	R ²	位置	R ³	R ⁴
铵	铵	邻位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	间位	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	对位	CN	COR ⁶
铵	铵	邻位	CN	COR ⁶
铵	铵	间位	CN	COR ⁶
铵	铵	对位	CN	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	邻位	CN	CONR ⁵ R ⁶
铵	铵	间位	CN	CONR ⁵ R ⁶

本发明还涉及具有式 I 的 4, 4-二芳基丁二烯类化合物:



其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

R¹ 和 R²

氢、C₁-C₂₀-烷基、C₂-C₁₀-链烯基、C₃-C₁₀-环烷基、C₃-C₁₀-环链烯基、C₁-C₁₂-烷氧基、C₁-C₂₀-烷氧羰基、C₁-C₁₂-烷基氨基、C₁-C₁₂-二烷基氨基、芳基、杂芳基, 未取代的或取代的取代基团, 它具有水溶解性并且选自于羧酸盐、磺酸盐或铵基中;

R³ 氢、COO R⁵、CO R⁵、CON R⁵ R⁶、CN;

R⁴ COO R⁶、CO R⁶、CON R⁵ R⁶;

R⁵ 氢、[X]₀-R⁷、C₁-C₆-亚烷基-SO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-PO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-N(R⁶)₃⁺A⁻;

R⁶ [X]₀-R⁷、C₁-C₆-亚烷基-SO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-PO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-N(R⁶)₃⁺A⁻;

X $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Z}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Z}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Z}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Z}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{Z}-$;

A Cl、Br、I、 SO_4R^9 ;

Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{N}(\text{R}^8)_4^+$;

5 Z O、NH;

R^7 和 R^8

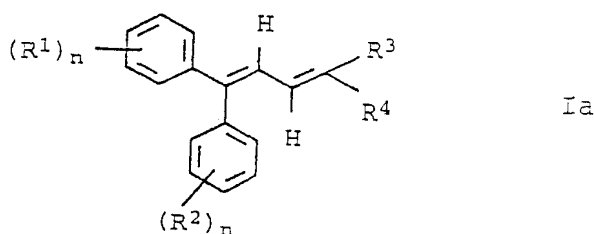
氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基、 C_1-C_6 -酰基;

R^9 氢、 C_1-C_6 -烷基、 C_2-C_6 -链烯基;

n 1-3;

10 o 1-150。

优选具有式 Ia 的 4,4-二芳基丁二烯类化合物,



15

其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

R^1 和 R^2

20 氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -烷氧基, 具有水溶解性的取代基团, 并且选自于羧酸盐、磺酸盐或铵中;

R^3 COO R^5 、 $\text{CON R}^5 \text{ R}^6$ 、CN;

R^4 COO R^6 、 $\text{CON R}^5 \text{ R}^6$;

R^5 氢、 $[\text{X}]_o-\text{R}^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $\text{N}(\text{R}^8)_3^+\text{A}^-$;

25 R^6 $[\text{X}]_o-\text{R}^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $\text{N}(\text{R}^8)_3^+\text{A}^-$;

X $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$;

A Cl、Br、I、 SO_4R^9 ;

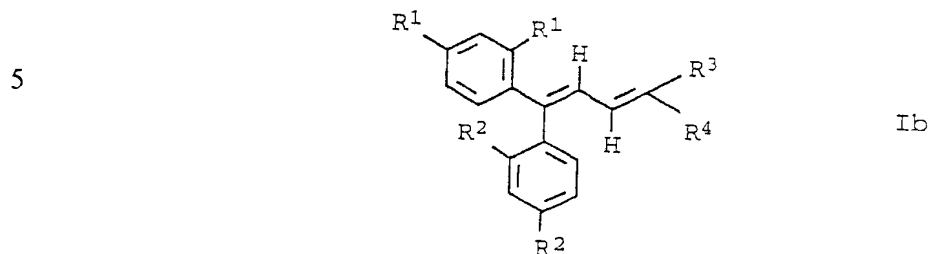
Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $\text{N}(\text{R}^8)_4^+$;

R^7-R^9

30 氢、 C_1-C_3 -烷基;

- n 1-3;
o 1-50。

尤其优选的是具有式 Ib 的 4,4-二芳基丁二烯类化合物,



- 其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

R¹ 和 R²

氢、C₁-C₈-烷基、C₁-C₈-烷氧基;

R³ COO R⁵、CON R⁵ R⁶、CN;

R⁴ COO R⁶、CON R⁵ R⁶;

- 15 R⁵ 氢、[X]_n-R⁷、C₁-C₆-亚烷基-SO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-N(R⁸)₃⁺A⁻;

R⁶ [X]_n-R⁷、C₁-C₆-亚烷基-SO₃Y、C₁-C₆-亚烷基-N(R⁸)₃⁺A⁻;

X -CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-CH₂-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-;

A Cl、Br、I、SO₄R⁹;

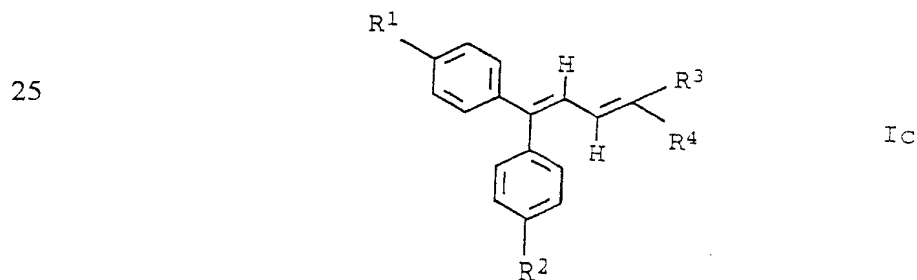
Y 氢、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺;

- 20 R⁷-R⁹

氢、C₁-C₃-烷基;

- o 1-50。

极特别优选是具有式 Ic 的 4,4-二芳基丁二烯类化合物,



- 其中二烯系具有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型或者为它们的混合物, 其中相互独立的变量具有如下含义:

R^1 和 R^2

氢、 C_1-C_8 -烷基、 C_1-C_8 -烷氧基；

R^3 $COO R^5$ 、 $CON R^5 R^6$ 、 CN ；

R^4 $COO R^6$ 、 $CON R^5 R^6$ ；

5 R^5 氢、 $[X]_n-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$ ；

R^6 $[X]_n-R^7$ 、 C_1-C_6 -亚烷基- SO_3Y 、 C_1-C_6 -亚烷基- $N(R^8)_3^+A^-$ ；

X $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ；

A Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 ；

Y 氢、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $N(R^8)_4^+$ ；

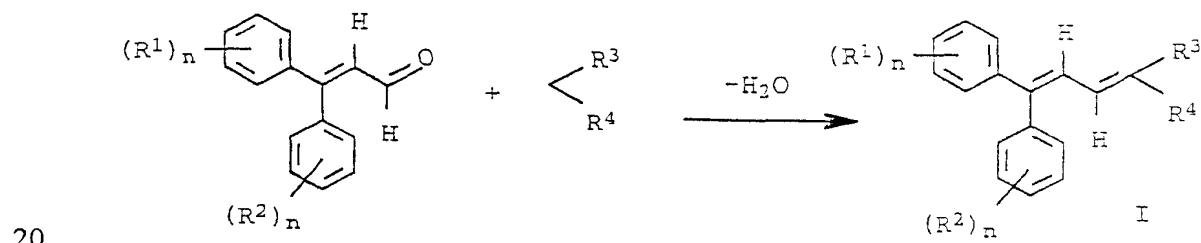
10 R^7-R^9

氢、 C_1-C_3 -烷基；

o 1-50。

式 I 和优选的代表 Ia-Ic 化合物中的取代基 R^1-R^9 的更确切的定义与已经介绍的有关化合物 I 的说明是一致的。

15 本发明的所用的式 I 化合物可以通过下式的缩合反应制备：



其中 R^1-R^4 的含义如权利要求 1 所述。

上述的缩合反应可以用碱或酸催化。适合的催化剂有：

叔胺，例如吡啶、吗啉、三乙基胺、三乙醇胺；

仲胺，例如哌啶、二甲基胺、二乙基胺；

25 NH_3 、 $NaNH_2$ 、 KNH_2 、 NH_4OAc ；

碱性矾土、碱性阳离子交换剂；

Na_2CO_3 、 K_2CO_3 ；

酸性催化剂，例如冰醋酸、甲酸、丙酸；

HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 ；

30 酸性离子交换剂。

催化剂的用量一般为占所用醛的用量的 0.1–50mol%, 优选 0.5–20mol%。

温度优选采用 20–150°C, 尤其是 30–100°C, 特别优选 40–80°C。有关压力无需特别的条件; 反应通常在大气压下进行。

可以使用的溶剂有醇类, 例如甲醇、乙醇或异丙醇; 芳香族化合物类, 例如
5 甲苯或二甲苯; 烃类, 例如庚烷或己烷; 氯化烃类, 例如氯仿或二氯甲烷; miglyol, 四氢呋喃。但是反应也可在没有溶剂的条件下进行。

制备长链酯也可以通过在有碱性催化剂存在的情况下, 用甲基酯或乙基酯(如表 2 中的化合物 1) 作为起始物, 经酯基转移反应而得到。

适合酯基转移作用的催化剂有:

10 碱金属盐和碱土金属盐, 优选既不溶于起始物质也不溶于终产物者, 并且反应结束后容易去除, 尤其优选: 碳酸钠、碳酸钾或碳酸钙或碳酸氢钠;

碱土金属氧化物, 优选氧化钙或氧化镁以及
碱性氟石。

催化剂的用量通常为所用酯的用量的 1–80mol%, 优选 5–50mol%。

15 所用醇的用量必须至少与所用的起始酯如表 2 中的化合物 1 的用量等摩尔。
优选使用的醇的用量为 200–500mol%。

所生成的甲醇或乙醇可通过蒸馏去除。

温度优选采用 50–250°C, 尤其是 60–150°C。有关压力无需特别的条件; 反应通常在大气压下进行。

20 可以使用的溶剂为惰性、高沸点化合物, 例如二甲苯也可以是甲苯或所用的醇与液体短链链烷烃如己烷和庚烷的混合物。优选使用在醇中不含溶剂。

酯基转移作用可以分批或连续进行。在连续的步骤中, 反应体优选通过一个含不溶性碱的固定床。

当 $R^3 \neq R^4$ 时, 本发明的式 I 化合物原则上可以是其各种几何异构体的形式, 即
25 其二烯系含有 Z, Z; Z, E; E, Z 或 E, E 构型。优选的化妆品遮光剂为全 E 和/或全 Z 异构体, 最好的优选是全 E 异构体。

如果 $R^3 = R^4$, C-3 和 C-4 之间的 C-C 双键(与二芳基系相邻)可含有 E 和/或 Z 构型, 优选 Z 构型。

本发明还涉及化妆品和药制剂, 其含有一种或多种式 I 化合物与在紫外
30 光 A 和 B 区域内吸收且已知本身可用于化妆品和药制剂的遮光剂的化合物,

式 I 化合物的用量占化妆品和药制剂总量的 0.1-10 重量%，优选 1-7 重量%，式 I 化合物的使用量通常小于吸收紫外线 B 的化合物的量。

按常规，含遮光剂的化妆品和药制剂是以含至少一种油相的载体为基础的。然而，具有全部含水基质的制剂也可以使用具有亲水取代基的化合物。因此，
5 油、水包油型和油包水型乳状液、膏剂和糊剂、保护性唇膏组合物或无润滑脂凝胶都是适合的。

因此这种类型的遮光剂产品可以是液体、糊剂或固体形式，例如用作油包水型膏剂、水包油型膏剂和洗剂、气溶胶泡沫膏剂、凝胶、油剂、蜡笔、粉剂、喷雾剂或醇一水洗剂。

10 本发明的式 I 化合物可优先加入含水相或醇一水相中以制备上述遮光剂。

常见的化妆品的油成分的例子有石蜡油、硬脂酸甘油酯、肉豆蔻酸异丙酯、己二酸二异丙酯、十六烷基硬脂酰 2-乙基己酸酯、氢化聚异丁烯、矿脂、辛酸/癸酸甘油三酯、微晶石蜡、羊毛脂和硬脂酸。

常见的可用作添加剂的化妆品辅助物质有，例如辅助乳化剂、脂肪和蜡、稳
15 定剂、增稠剂、生物活性物质、成膜剂、香料、染料、珠光剂、防腐剂、色素、电解质（如硫酸镁）和 pH 调节剂。适合且优选的辅助乳化剂是已知的 W/O 和 O/W 乳化剂，例如聚甘油酯、脱水山梨糖醇酯或部分酯化的甘油酯。脂肪的典型例子是甘油酯；上述的蜡尤其是蜂蜡、石蜡或微蜡，可以与亲水蜡同时使用。可以使用的稳定剂有脂肪酸的金属盐，如硬脂酸镁、铝和/或锌。适合的增稠剂的例子有
20 交联聚丙烯酸及其衍生物，多糖、尤其是合成生物聚合胶、瓜耳树胶、琼脂、藻酸盐和羧基乙酸钠、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素、还有脂肪醇、单酸甘油酯和脂肪酸、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。生物活性物质有植物提取物、蛋白质水解产物和维生素络合物。使用的成膜剂的例子有水解胶体，例如聚氨基葡萄糖、微晶聚氨基葡萄糖或季铵化聚氨基葡萄糖、聚乙烯吡咯烷酮、乙烯吡咯烷酮/
25 乙烯基乙酸盐共聚物、丙烯酸系列和季纤维素衍生物以及类似混合物的聚合物。适合的防腐剂的例子有甲醛溶液、对羟基苯甲酸酯或山梨酸。适合的珠光剂的例子有乙二醇二硬脂酸的酯，如乙二醇二硬脂酸酯，以及脂肪酸和脂肪酸一甘醇酯。可以使用的染料是适合且允许用于化妆品的物质，如在由 Verlag Chemie, Weinheim, 1984 出版的出版物《Farbstoffkommission der Deutschen
30 Forschungsgemeinschaft》中的“Kosmetische Farbmittel”列表所示。这些染

料的浓度一般占混合物总重量的 0.001-0.1%。

辅助物质和添加剂的总含量可以占组合物的 1—80 重量%，优选 6—40 重量%，非水含量（“活性物质”）可以占组合物 20—80 重量%，优选 30—70 重量%。可以通过本身已知的方法制备该组合物，即，如通过热、冷、热—热/冷或 PIT 乳化作用。这是一种纯机械过程，不发生化学反应。

最后，也可使用其它在紫外线范围内吸收且本身已知的物质，只要它们在本发明同时使用紫外线滤光剂的全系统中是稳定的。

大多数在化妆品和药学制剂中用于保护人的皮肤的遮光剂是由吸收紫外线 B 范围（即 280—320nm 范围）内的紫外光的化合物组成。本发明所用的紫外线 A 吸收剂的含量占吸收紫外线 B 和紫外线 A 物质总重量的 10—90%，优选 20—50%。

任何过滤紫外线 A 和紫外线 B 的物质都可用作紫外线过滤物质，该物质与本发明所用的式 I 化合物同时使用。其实施例有：

15 表 2:

序号	物质	CAS 号(=酸)
1	4-氨基苯甲酸	150-13-0
2	3-(4-三甲基氨基)亚苄基苄烷-2-酮硫酸一甲酯	52793-97-2
3	水杨酸(3, 3, 5-三甲基环己基)酯(高水杨酸酯)	118-56-9
4	2-羟基-4-甲氧二苯甲酮(羟苯酮)	131-57-7
5	2-苯基苯并咪唑-5-磺酸及其钾盐、钠盐和三乙醇胺盐	27503-81-7
6	3, 3'-(1, 4-亚苯基双甲酮)二(7, 7-二甲基-2-氧代二环[2. 2. 1]庚烷-1-甲烷-磺酸)及其盐	90457-82-2
7	4-二(聚乙氧)氨基苯甲酸聚乙氧乙基酯	113010-52-9
8	4-二甲基氨基苯甲酸 2-乙基己基酯	2144-02-3
9	水杨酸(2-乙基己基)酯	118-60-5
10	4-甲氧基肉桂酸异戊酯	71617-10-2
11	4-甲氧基肉桂酸(2-乙基己基)酯	5466-77-3

序号	物质	CAS 号(=酸)
12	2-羟基-4-甲氧二苯甲酮-5-磺酸(sulisobenzone)及其钠盐	4065-45-6
13	3-(4'-甲基亚苄基)苄烷-2-酮	36861-47-9
14	3-亚苄基苄烷-2-酮	15087-24-8
15	1-(4'-异丙基苯基)-3-苯基丙烷-1,3-二酮	63260-25-9
16	水杨酸(4-异丙基苄基)酯	94134-93-7
17	2,4,6-三(邻-2-乙基己氧羰基-苯胺基)-1,3,5-三嗪	88122-99-0
18	3-(4-咪唑基)丙烯酸及其乙基酯	104-98-3
19	2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯	5232-99-5
20	2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸(2-乙基己基)酯	6197-30-4
21	邻氨基苯甲酸苄基酯或: 2-氨基苯甲酸[5-甲基-2-(1-甲基乙基)环己基]酯	134-09-8
22	对氨基苯甲酸甘油酯或: 4-氨基苯甲酸 1-甘油酯	136-44-7
23	2,2'-二羟基-4-甲氧二苯甲酮(二氧苯酮)	131-53-3
24	2-羟基-4-甲氧-4-甲基二苯甲酮(mexenone)	1641-17-4
25	水杨酸三乙醇胺酯	2174-16-5
26	二甲氧苄基乙醛酸或: 3,4-二甲氧苄基乙醛酸钠	4732-70-1
27	3-(4'-磺基亚苄基)苄烷-2-酮及其盐	56039-58-8
28	4-叔-丁基-4'-甲氧二苯甲酰基甲烷	70356-09-1
29	2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮	131-55-5

最后,也可以使用微小粒子的色素,如二氧化钛和氧化锌。

为了保护人的头发不受紫外线的损伤,可以将本发明式 I 的遮光剂加入洗发剂、洗剂、凝胶、喷发剂、气溶胶泡沫膏剂或乳剂,其加入的浓度为 0.1—10 重量%,优选 1—7 重量%。这些特殊制剂尤其适用于清洗、冷却和设计发型。

特别优选用于这一目的的式 I 化合物是指其中的取代基 R^3 和/或 R^4 为阳离子基团的化合物,例如,表 3 中的化合物 2。

一般来说,用于本发明的化合物在含有锐谱带结构的紫外线 A 范围内具有极强的吸光度。而且它们在含水或醇—水系统中容易溶解,因此容易进入到化妆品

制剂的含水相中。用化合物 I 制备的乳剂具有极好的稳定性, 该化合物自身耐光性很强, 用 I 制备的制剂用于皮肤时感觉非常舒服。

本发明的式 I 化合物的紫外线过滤作用也可用于稳定化妆品和药制剂中的活性和辅助物质。

- 5 本发明还涉及用作药剂的式 I 化合物以及用于防治皮肤的炎症和变态反应、预防某种皮肤癌的药组合物, 它包括以有效量的至少一种式 I 化合物作为活性成分。

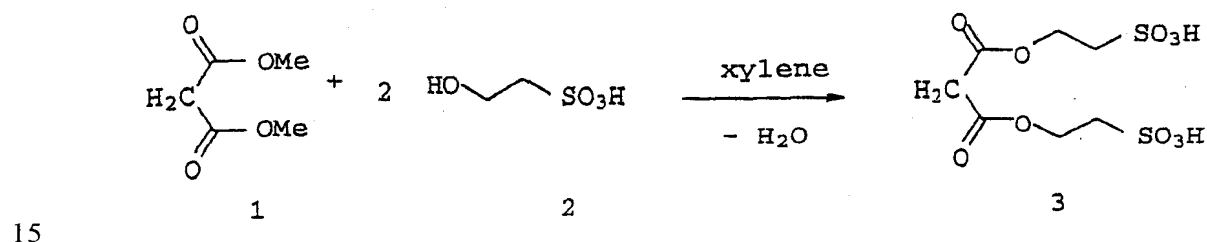
10 本发明的药组合物可以口服或外用给药。对于口服给药, 药组合物的剂型尤其有锭剂、明胶胶囊、包衣片、糖浆、溶液、乳剂或悬浮液。外用的药组合物例如有软膏、膏剂、凝胶、喷雾剂、溶液或洗剂。

具体实施方式

实施例:

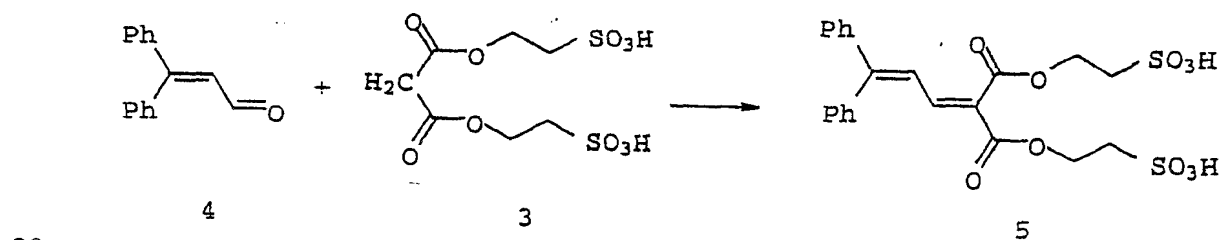
I. 制备:

实施例 1:



将 0.1mol 丙二酸二甲酯(1)和 0.2mol 2-羟乙基磺酸(2)在二甲苯中加热。共沸以不断去除反应中的水。去除反应中的所有水后, 用 2n NaOH 冲洗有机相, 通过用 H_2SO_4 酸化使 pH=2, 从含水相中结晶得到所需产品(3)。产率: 理论值的 75%。

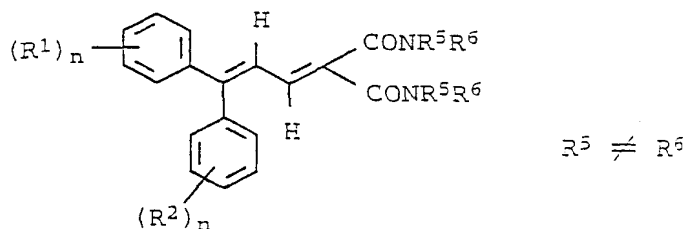
实施例 2:



在 100ml 二甲苯中将 0.11mol 实施例 1 中的化合物 3 加入 0.1mol β -苯基肉桂醛(4)中。加入 0.01mol 哌啶后, 将反应混合物回流 4h。然后使混合物冷却, 用 2n NaOH 冲洗, 将相分离后的含水相调至 pH=2, 在此过程中沉淀出产品(5)。产率:

NO.	$R^5=R^6$	R^1	R^2	n	位置
5)	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3-\text{CH}_3$	CH_3	CH_3	1	对位
6)	$-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{Na}$	CH_3O	CH_3O	1	对位
7)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Na}$	CH_3O	CH_3O	1	对位
8)	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3-\text{CH}_3$	CH_3O	CH_3O	1	对位
9)	$-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{Na}$	SO_3Na	SO_3Na	1	对位
10)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Na}$	SO_3Na	SO_3Na	1	对位
11)	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3-\text{CH}_3$	SO_3Na	SO_3Na	1	对位
12)	$-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_3\text{Na}$	COONa	COONa	1	对位
13)	$-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{Na}$	COONa	COONa	1	对位
14)	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3-\text{CH}_3$	COONa	COONa	1	对位

表 5:



5

NO.	R ⁵	R ⁶	R ¹	R ²	n	位置
1)	H	$-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_2)_3^+\text{Cl}^-$	H	H	1	—
2)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_3-\text{CH}_3$	H	H	1	—
3)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_4-\text{CH}_3$	H	H	1	—
4)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_5-\text{CH}_3$	H	H	1	—
5)	H	$-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_2)_3^+\text{Cl}^-$	CH ₃	CH ₃	1	对位
6)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_3-\text{CH}_3$	CH ₃	CH ₃	1	对位
7)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_4-\text{CH}_3$	CH ₃	CH ₃	1	对位
8)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_5-\text{CH}_3$	CH ₃	CH ₃	1	对位
9)	H	$-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_2)_3^+\text{Cl}^-$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	对位
10)	H	$[-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-]_3-\text{CH}_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	对位

NO.	R ⁵	R ⁶	R ¹	R ²	n	位置
11)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_4\text{CH}_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	对位
12)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_5\text{CH}_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	对位
13)	H	$-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	对位
14)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_3\text{CH}_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	对位
15)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_4\text{CH}_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	对位
16)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_5\text{CH}_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	对位
17)	H	$-(\text{CH}_2)_3\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$	COONa	COONa	1	对位
18)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_3\text{CH}_3$	COONa	COONa	1	对位
19)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_4\text{CH}_3$	COONa	COONa	1	对位
20)	H	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O-}]_5\text{CH}_3$	COONa	COONa	1	对位

实施例 4

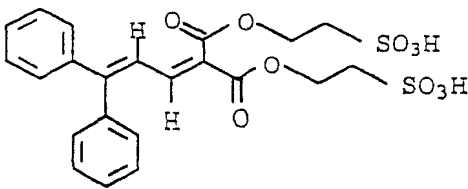
耐光性测定的标准方法（日晒试验）

用 Eppendorf 吸量管(20 μ l)将试验用的 5 重量%的遮光剂醇—水溶液置于小玻璃盘的磨制区。由于含有醇，该溶液在粗糙的玻璃表面均匀分布。溶液的使用量应与需要达到防晒膏中的平均防晒系数的遮光剂的用量一致。试验中，4 个玻璃盘各用紫外线照射一次。蒸发时间和紫外线照射分别持续 30 分钟。在紫外线照射过程中，通过位于日晒试验装置底部的水冷却系统使玻璃盘稍稍冷却。紫外线照射过程中，日晒试验装置内部的温度为 40℃。样品经紫外线照射后，用乙醇冲洗，并加入 50ml 的暗容量瓶中，用光度计测量。将空白样品按同样方式加到玻璃盘中，在室温下蒸发 30 分钟。同其它样品一样，用乙醇冲洗并稀释至 100ml，然后测量。

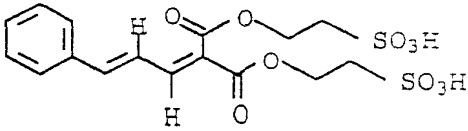
耐光性比较试验:

1.

15



耐光性: : 98%



耐光性: <30%

制备化妆品乳剂的常用方法

在一搅拌型容器中将所有可溶于油的成分加热至 85℃。当所有成分溶化或成为液相后，均化加入含水相，该含水相包括本发明的溶解态的式 I 4, 4-二芳基丁二烯类化合物，它可以是其盐的形式。

- 5 搅拌使乳剂冷却到约 40℃，洒入香水并搅匀，然后不停地搅拌使冷却至 25℃。
制剂

实施例 5

护唇组合物

- 10 总(mass)含量
(重量%)

ad 100	无水优塞林(eucerinum anhydricum)
10.00	甘油
10.00	二氧化钛
15 5.00	实施例 2 的化合物
8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
5.00	氧化锌
4.00	蓖麻油
4.00	硬脂酸/癸酸/辛酸/己二酸[季戊四醇基(pentaerythrityl)]酯
20 3.00	硬脂酸甘油酯 SE
2.00	蜂蜡
2.00	微晶蜡
2.00	季-18 皂土
1.50	PEG-45/十二烷基二醇共聚物

25

实施例 6

护唇组合物

总含量

(重量%)

- 30 ad 100 无水优塞林(eucerinum anhydricum)

	10.00	甘油
	10.00	二氧化钛
	5.00	表3中的化合物1
	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
5	5.00	氧化锌
	4.00	蓖麻油
	4.00	硬脂酸/癩酸/辛酸/己二酸[季戊四醇基(pentaerythrityl)]酯
	3.00	硬脂酸甘油酯 SE
	2.00	蜂蜡
10	2.00	微晶蜡
	2.00	季-18 皂土
	1.50	PEG-45/十二烷基二醇共聚物

实施例7

15	含微量色素的遮阳组合物	
	总含量	
	(重量%)	
	ad 100	水
	10.00	甲氧基肉桂酸辛酯
20	6.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	6.00	二氧化钛
	5.00	实施例2的化合物
	5.00	矿物油
	5.00	对甲氧基肉桂酸异戊酯
25	5.00	丙二醇
	3.00	西蒙得木油
	3.00	4-甲基亚苄基樟脑
	2.00	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
	1.00	二甲聚硅氧烷
30	0.50	PEG-40 氢化蓖麻油

0.50 乙酸生育酚酯

0.50 苯氧基乙醇

0.20 EDTA

5 实施例 8

含微量色素的遮阳组合物

总含量

(重量%)

加至 100 水

10 10.00 甲氧基肉桂酸辛酯

6.00 PEG-7 氢化蓖麻油

6.00 二氧化钛

5.00 表 3 中的化合物 1

5.00 矿物油

15 5.00 对甲氧基肉桂酸异戊酯

5.00 丙二醇

3.00 西蒙得木油

3.00 4-甲基亚苄基樟脑

2.00 PEG-45/十二烷基二醇共聚物

20 1.00 二甲聚硅氧烷

0.50 PEG-40 氢化蓖麻油

0.50 乙酸生育酚酯

0.50 苯氧基乙醇

0.20 EDTA

25

实施例 9

无油脂凝胶

总含量

(重量%)

30 加至 100 水

	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
	7.00	二氧化钛
	5.00	实施例 2 的化合物
	5.00	甘油
5	5.00	PEG-25 PABA
	1.00	4-甲基亚苄基樟脑
	0.40	丙烯酸酯 C10-C30 烷基丙烯酸酯交联聚合物
	0.30	咪唑烷基脲
	0.25	羟乙基纤维素
10	0.25	羟苯甲酸甲酯钠
	0.20	乙二胺四乙酸二钠
	0.15	香料
	0.15	对羟苯甲酸丙酯钠
	0.10	氢氧化钠
15		实施例 10
		无油脂凝胶
		总含量
		(重量%)
20	加至 100	水
	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
	7.00	二氧化钛
	5.00	表 3 中的化合物 1
	5.00	甘油
25	5.00	PEG-25 PABA
	1.00	4-甲基亚苄基樟脑
	0.40	丙烯酸酯 C10-C30 烷基丙烯酸酯交联聚合物
	0.30	咪唑烷基脲
	0.25	羟乙基纤维素
30	0.25	羟苯甲酸甲酯钠

	0.20	乙二醇四乙酸二钠
	0.15	香料
	0.15	对羟苯甲酸丙酯钠
	0.10	氢氧化钠
5		
		实施例 11
		防晒膏 (SPF20)
		总含量
		(重量%)
10	加至 100	水
	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
	8.00	二氧化钛
	6.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	5.00	实施例 2 的化合物
15	6.00	矿物油
	5.00	氧化锌
	5.00	棕榈酸异丙酯
	5.00	咪唑烷基脲
	3.00	西蒙得木油
20	2.00	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
	1.00	4-甲基亚苄基樟脑
	0.60	硬脂酸镁
	0.50	乙酸生育酚酯
	0.25	羟苯甲酸甲酯
25	0.20	乙二醇四乙酸二钠
	0.15	对羟苯甲酸丙酯钠

		实施例 12
		防晒膏 (SPF20)
30		总含量

(重量%)		
加至 100 水		
	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
	8.00	二氧化钛
5	6.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	5.00	表 3 中的化合物 1
	6.00	矿物油
	5.00	氧化锌
	5.00	棕榈酸异丙酯
10	5.00	咪唑烷基脲
	3.00	西蒙得木油
	2.00	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
	1.00	4-甲基亚苄基樟脑
	0.60	硬脂酸镁
15	0.50	乙酸生育酚酯
	0.25	羟苯甲酸甲酯
	0.20	乙二胺四乙酸二钠
	0.15	对羟苯甲酸丙酯钠
20	实施例 13	
	防水防晒膏	
	总含量	
(重量%)		
加至 100 水		
25	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
	5.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	5.00	丙二醇
	4.00	棕榈酸异丙酯
	4.00	辛酸/癸酸甘油三酯
30	5.00	实施例 2 的化合物

	4.00	甘油
	3.00	西蒙得木油
	2.00	4-甲基亚苄基樟脑
	2.00	二氧化钛
5	1.50	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
	1.50	二甲聚硅氧烷
	0.70	硫酸镁
	0.50	硬脂酸镁
	0.15	香料
10		
		实施例 14
		防水防晒膏
		总含量
		(重量%)
15	加至 100	水
	8.00	甲氧基肉桂酸辛酯
	5.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	5.00	丙二醇
	4.00	棕榈酸异丙酯
20	4.00	辛酸/癸酸甘油三酯
	5.00	表 3 中的化合物 1
	4.00	甘油
	3.00	西蒙得木油
	2.00	4-甲基亚苄基樟脑
25	2.00	二氧化钛
	1.50	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
	1.50	二甲聚硅氧烷
	0.70	硫酸镁
	0.50	硬脂酸镁
30	0.15	香料

实施例 15

防晒奶 (SPF 6)

总含量

(重量%)

5	加至 100	水
	10.00	矿物油
	6.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	5.00	棕榈酸异丙酯
	3.50	甲氧基肉桂酸辛酯
10	5.00	实施例 2 的化合物
	3.00	辛酸/癸酸甘油三酯
	3.00	西蒙得木油
	2.00	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
	0.70	硫酸镁
15	0.60	硬脂酸镁
	0.50	乙酸生育酚酯
	0.30	甘油
	0.25	羟苯甲酸甲酯
	0.15	对羟苯甲酸丙酯
20	0.05	维生素 E

实施例 16

防晒奶 (SPF 6)

总含量

25 (重量%)

	加至 100	水
	10.00	矿物油
	6.00	PEG-7 氢化蓖麻油
	5.00	棕榈酸异丙酯
30	3.50	甲氧基肉桂酸辛酯

	5.00	表3中的化合物1
	3.00	辛酸/癸酸甘油三酯
	3.00	西蒙得木油
	2.00	PEG-45/十二烷基二醇共聚物
5	0.70	硫酸镁
	0.60	硬脂酸镁
	0.50	乙酸生育酚酯
	0.30	甘油
	0.25	羟苯甲酸甲酯
10	0.15	对羟苯甲酸丙酯
	0.05	维生素E