



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103874687 A

(43) 申请公布日 2014.06.18

(21) 申请号 201280050406.X *C07D 407/14* (2006.01)
(22) 申请日 2012.09.17 *A61K 8/49* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C09B 23/10* (2006.01)
102011116165.5 2011.10.14 DE *C09K 11/06* (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C07D 409/14* (2006.01)
2014.04.14 *A61K 31/357* (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/003869 2012.09.17
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/053422 DE 2013.04.18
(71) 申请人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特
(72) 发明人 T·鲁道夫 P·布勒
R·罗斯科普夫
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 李颖 林柏楠
(51) Int. Cl.
C07D 231/10 (2006.01)
C07D 405/14 (2006.01)

权利要求书3页 说明书51页

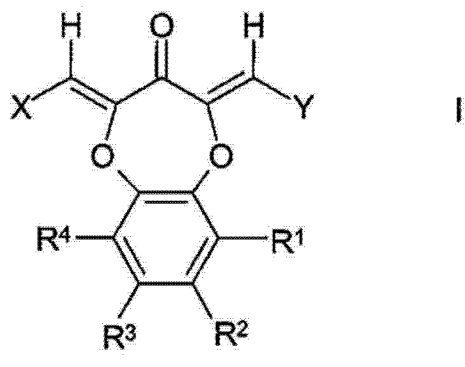
(54) 发明名称

作为染料或者作为荧光发射体的苯并二氧杂
环庚烯-3-酮化合物

(57) 摘要

本发明涉及特定的苯并二氧杂环庚烯-3-酮
化合物,其制备方法及其作为染料或作为有机
电致发光器件(OLED)或有机发光电化学电池
(OLEC)的荧光发射体的用途,和相应的电子器
件。

1. 式 I 化合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地表示 H、 NO_2 、Hal、具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基，

X 和 Y 各自相互独立地表示：

具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基或杂芳基，或

一组具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基和 / 或杂芳基，其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或式 $(\text{CHR}^5)_n$ -(Het)_o-(CHR⁵)_p 单元单次或多次连接，

R 在每种情况下每次出现时相互独立地表示 D、Hal、烷基、OH、O-烷基、O-芳基、S-烷基、 NH_2 、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O-环烷基、S-环烷基、NH-环烷基、N(环烷基)₂、CN、 NO_2 、Si(烷基)₃、 $\text{B}(\text{OR}^6)_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基，

R^5 在每种情况下每次出现时相互独立地表示 H、D、Hal、烷基、OH、O-烷基、O-芳基、S-烷基、 NH_2 、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O-环烷基、S-环烷基、NH-环烷基、N(环烷基)₂、CN、 NO_2 、Si(烷基)₃、 $\text{B}(\text{OR}^6)_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{C}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基，

R^6 在每种情况下相互独立地表示 H、D、OH、烷基、芳基、环烷基、O 烷基、O 芳基或 O-环烷基，

烷基表示具有 1-20 个碳原子且可被卤素部分或完全取代的直链或支化烷基，

环烷基表示具有 3-7 个碳原子的环状饱和或部分不饱和环烷基，

芳基表示具有 6-10 个碳原子且可被烷基、O 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单取代或多取代的芳基，

Hal 表示 F、Cl、Br 或 I，

Het 表示 O、S、-N=N-、NH 或 NR，

n 表示 0-5 的整数，

o 表示 0 或 1，

p 表示 0-5 的整数，

n+o+p 表示至少 1，

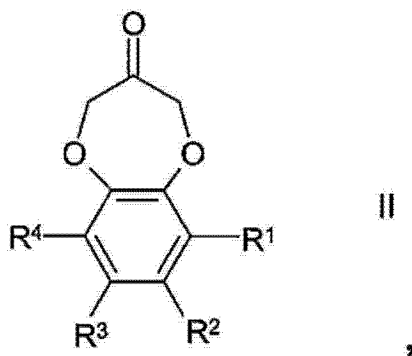
及其盐、互变异构体、立体异构体,包括其所有比例的混合物和 / 或溶剂合物。

2. 根据权利要求 1 的式 I 化合物,其特征在于取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中的三个表示 H 且取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中的一个表示 NO_2 、 Hal 、具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基。

3. 根据权利要求 1 或 2 的式 I 化合物,其特征在于 R^1 、 R^3 和 R^4 表示 H。

4. 根据权利要求 1-3 中一项或多项的式 I 化合物,其特征在于 X 和 Y 各自相互独立地表示具有 5-18 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基或杂芳基。

5. 制备根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物的方法,其特征在于使式 II 化合物:



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 具有权利要求 1-4 中所述的含义,与式 IIIa 和 / 或 IIIb 化合物反应:



其中 X 和 Y 具有权利要求 1-4 中所述的含义。

6. 包含一种或多种根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物的共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物,其中所述至少一种式 I 化合物与聚合物、低聚物或树枝状聚合物之间的连接位点在式 I 化合物的一个或多个基团 R 的位置上。

7. 包含一种或多种根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物的制剂。

8. 根据权利要求 7 的制剂,其包含至少一种适用于化妆品、药物、皮肤病制剂或家用制品的赋形剂。

9. 根据权利要求 7 的制剂,其包含至少一种其它有机官能材料,所述其它有机官能材料选自主体材料、基体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、激子阻挡材料和 / 或发射体。

10. 制备根据权利要求 8 的制剂的方法,其中将所述至少一种式 I 化合物与至少一种适用于化妆品、药物、皮肤病制剂或家用制品的赋形剂以及任选与助剂和 / 或填料混合,特别是分散和 / 或乳化和 / 或溶解。

11. 根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物作为染料的用途。

12. 根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物在保护皮肤和毛发以防光导致的光老化的用途。

13. 根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物在电子器件中的用途。

14. 包含至少一种根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物的电子器件。

15. 根据权利要求 14 的电子器件,其为有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机光检测器、有机光感受器、有机场淬灭器件、发光电化学电池或有机激光二极管。

16. 根据权利要求 15 的有机电致发光器件,其特征在于至少一种根据权利要求 1-4 中一项或多项的式 I 化合物用作荧光发射体。

作为染料或者作为荧光发射体的苯并二氧杂环庚烯-3-酮 化合物

[0001] 本发明涉及特定的苯并二氧杂环庚烯-3-酮 (benzodioxepin-3-one) 化合物,其制备方法及其作为染料或者作为有机电致发光器件 (OLED) 或有机发光电化学电池 (OLEC) 的荧光发射体的用途,和相应的电子器件。

[0002] 目前已知多种用于将基体如皮肤、毛发、指甲或织物染色的染料。直接染料例如能够结合在基体上和 / 或与基体形成共价化学键。在其它染色方法中,可将可溶性染料前体在染色方法期间转化成基体上的染料。此外,在例如分散体染色的情况下,微溶或不溶性染料在用这类分散体处理基体期间能够扩散到基体中并且可与基体形成共价键。因此,基体的染色可以以不同的方式进行并得到关于粘合特征以及颜色结果的不同结果。

[0003] 已批准多种用于食品或化妆品组合物染色的染料,最后由 2010 年 8 月 9 日的规章 (BGBl. I, 第 1146 页) 修订。批准使用的亲脂性染料的数量非常有限。可例如提到两种染料 C. I. 75300 (E100, 姜黄素) 和 C. I. 40800 (E160a, β -胡萝卜素)。这两种染料具有的缺点是稳定性不令人满意,可例如通过 UV 或可见光、pH 变化、热或通过氧化分解。

[0004] 当使用染料,特别是合成染料时,另外的缺点是低耐受性,特别是在人施用区域。

[0005] 因此,仍需要尤其耐受,特别是皮肤耐受,且对待染色基质具有高直接性且其颜色以高光、热、pH 和氧化稳定性为特征的染料。

[0006] 同样,仍需要可用于保护皮肤和毛发以防光导致的光老化,特别是防可见光导致的光老化的化合物。

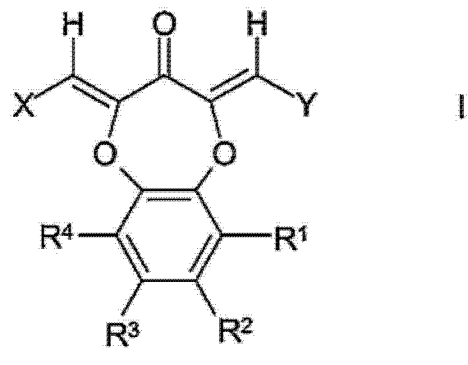
[0007] 因此,本发明的目的是提供具有对于将非常多种的基质染色而言改进的性能的替代染料或者制备能够保护皮肤和毛发以防可见光导致的光老化的替代化合物。

[0008] 根据本发明,该目的通过独立权利要求的主题解决。有利的实施方案为从属权利要求的主题。

[0009] 已经令人惊讶地发现,如下文所述的 [1,5]-苯并二氧杂环庚烯-3-酮,式 I 化合物为具有所需性能特征的染料。此外发现,如下文所述的式 I 化合物同样是适用于电子器件,特别是适用于有机电致发光器件 (OLED) 或有机发光电化学电池 (OLEC) 的荧光发射体。此外还发现,如下文所述的式 I 化合物可用于保护皮肤和毛发以防光导致的光老化,特别是防可见光导致的光老化。

[0010] 因此,本发明涉及式 I 化合物及其盐、互变异构体、立体异构体,包括所有比例的混合物和 / 或溶剂合物:

[0011]



[0012] 其中：

[0013] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地表示 H、 NO_2 、Hal、具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基，

[0014] X 和 Y 各自相互独立地表示：

[0015] 具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基或杂芳基，或者

[0016] 一组具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基和 / 或杂芳基，其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或者通过式 $(\text{CHR}^5)_n-(\text{Het})_o-(\text{CHR}^5)_p$ 单元单次或多次连接，

[0017] R 在每种情况下每次出现时相互独立地表示 D、Hal、烷基、OH、O- 烷基、O- 芳基、S- 烷基、 NH_2 、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O- 环烷基、S- 环烷基、NH- 环烷基、N(环烷基)₂、CN、 NO_2 、Si(烷基)₃、 $\text{B}(\text{OR}^6)_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基，

[0018] R^5 每种情况下每次出现时相互独立地表示 H、D、Hal、烷基、OH、O- 烷基、O- 芳基、S- 烷基、 NH_2 、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O- 环烷基、S- 环烷基、NH- 环烷基、N(环烷基)₂、CN、 NO_2 、Si(烷基)₃、 $\text{B}(\text{OR}^6)_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{C}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基，

[0019] R^6 每种情况下相互独立地表示 H、D、OH、烷基、芳基、环烷基、O 烷基、O 芳基或 O 环烷基，

[0020] 烷基表示具有 1-20 个碳原子且可被卤素部分或完全取代的直链或支化烷基，

[0021] 环烷基表示具有 3-7 个碳原子的环状饱和或部分不饱和环烷基，

[0022] 芳基表示具有 6-10 个碳原子且可被烷基、O 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单-或多取代的芳基，

[0023] Hal 表示 F、Cl、Br 或 I，

[0024] Het 表示 O、S、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、NH 或 NR，

[0025] n 表示 0-5 的整数，

[0026] o 表示 0 或 1，

[0027] p 表示 0-5 的整数，

[0028] $n+o+p$ 表示至少 1。

[0029] 就本发明而言，式 I 化合物以这样方式定义：它们还意指药物或化妆品可用衍生

物、盐、水合物、溶剂合物和异构体（例如立体异构体、非对映体、对映体、外消旋化合物、互变异构体、E-Z 异构体）。化合物的溶剂合物意指由于惰性溶剂分子与所述化合物的相互吸引力而形成的惰性溶剂分子在化合物上的加合物。溶剂合物例如为一水合物或二水合物或醇合物。药物或化妆品可用衍生物例如意指本发明化合物的盐。

[0030] 具有 1-8 个碳原子的直链或支化烷基为例如甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、仲丁基或叔丁基，还有戊基、1-、2- 或 3- 甲基丁基、1,1-、1,2- 或 2,2- 二甲基丙基、1- 乙基丙基、正己基、正庚基或正辛基。

[0031] 具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基包括上述具有 1-8 个碳原子的直链或支化烷基，以及壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基和二十烷基。

[0032] 具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基为例如甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、1-、2- 或 3- 甲基丁氧基、1,1-、1,2- 或 2,2- 二甲基丙氧基、1- 乙基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十三烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基、十八烷氧基、十九烷氧基和二十烷氧基。

[0033] 术语“烷基”表示可被卤素部分或完全取代的如上所述具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基，即在全氟烷基的情况下，烷基的所有 H 原子被 F 替代。在部分氟化烷基的情况下，至少一个 H 原子，而不是所有 H 原子被 F 原子替代。

[0034] 部分氟化的直链或支化烷基的优选实例为 $\text{CF}_3\text{-CHF-CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_2\text{H-CF}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 、 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 或 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 。

[0035] 具有 1-8 个碳原子的直链或支化全氟烷基为例如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基、七氟异丙基、正九氟丁基、仲九氟丁基、叔九氟丁基、十二氟戊基、1-、2- 或 3- 三氟甲基八氟丁基、1,1-、1,2- 或 2,2- 双（三氟甲基）五氟丙基、1- 五氟乙基六氟丙基、正十三氟己基、正十五氟庚基或正十七氟辛基。全氟烷基 R_f 的优选实例为五氟乙基、七氟丙基、七氟异丙基、正九氟丁基、仲九氟丁基或叔九氟丁基。

[0036] 术语“环烷基”表示具有 3-7 个碳原子的环状饱和或部分不饱和环烷基。因此，具有 3-7 个碳原子的未被取代的饱和或部分不饱和环烷基为环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基或环庚烯基。

[0037] 术语“Hal”表示 F、Cl、Br 或 I。Hal 优选为 F、Cl 或 Br。

[0038] 术语“芳基”表示具有 6 或 10 个碳原子且可被烷基、O- 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单- 或多取代的芳基，例如苯基或萘基，各自可被烷基、O- 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单- 或多取代，其中烷基和 Hal 具有上述含义中的一种。

[0039] 术语“Het”表示 O、S、N、-N = N-、NH 或 NR，其中 R 具有如上文和下文所述的含义。Het 优选为 O、N 或 NR，其中 R 表示烷基。Het 特别优选为 N。

[0040] 具有 2-20 个碳原子且其中还可存在多个双键的直链或支化链烯基为例如烯丙基、2- 或 3- 丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基，还有 4- 戊烯基、异戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、-C₉H₁₇、-C₁₀H₁₉ 至 -C₂₀H₃₉；优选烯丙基、2- 或 3- 丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基、4- 戊烯基、异戊烯基、己烯基或癸烯基。

[0041] 具有 2-20 个碳原子且其中还可存在多个三键的直链或支化炔基为例如乙炔

基、1- 或 2- 丙炔基、2- 或 3- 丁炔基, 还有 4- 戊炔基、3- 戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、 $-C_9H_{15}$ 、 $-C_{10}H_{17}$ 至 $-C_{20}H_{37}$, 优选乙炔基、1- 或 2- 丙炔基、2- 或 3- 丁炔基、4- 戊炔基、3- 戊炔基或己炔基, 其中可任选存在一个或多个双键。具有 2-20 个碳原子的直链或支化炔基优选包含一个三键。

[0042] 在式 I 化合物中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地优选为 H、具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基。

[0043] 在一个实施方案中, 优选的是取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中的三个表示 H 且取代基 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中的一个表示 NO_2 、Hal、具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基, 或者优选表示具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基。

[0044] 特别优选的是 R^1 、 R^3 和 R^4 表示 H。

[0045] 特别优选的是 R^2 表示具有 1-8 个碳原子的直链或支化烷基, 优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、正戊基、正己基、乙基己基或正辛基。非常特别优选 R^2 表示甲基。

[0046] 在式 I 化合物中, X 和 Y 各自相互独立地表示具有 5-24 个环原子且未被取代或者被 R 单-或多取代的芳基或杂芳基, 或者一组具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基和 / 或杂芳基, 其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或通过式 $-(CHR^5)_n-(Het)_o-(CHR^5)_p$ 单元单次或多次连接, 其中 R 和 R^5 具有如上文或下文所述的含义, n 表示 0-5 的整数, o 表示 0 或 1, p 表示 0-5 的整数, 且 $n+o+p$ 表示至少 1。

[0047] 在本发明范围内, 对于取代基 X 和 / 或 Y 而言的具有 6-24 个环原子的芳基为具有含 6-24 个碳原子的共同芳族电子体系且任选被 R 单-或多取代的芳族基团。具有 6-24 个碳原子的芳基优选为 1-、2-、3-、4-、5- 或 6- 苯基, 1-、2-、3-、4-、6-、7- 或 8- 萘基, 1-、2-、3-、4-、6-、7- 或 8- 菲基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9- 或 10- 蒽基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11- 或 12- 并四苯基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11- 或 12- 苯并 [a] 蒽基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-、12-、13- 或 15- 并五苯基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11- 或 12- 蒎基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9- 或 10- 茈萘基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 萹基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11- 或 12- 苯并 [a] 茈萘基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 藜基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9- 或 10- 荧蒽基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11- 或 12- 茈萘基, 1-、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 茛基或者 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 芴基, 其各自被 R 取代或未被取代。

[0048] 在本发明范围内, 对于取代基 X 和 / 或 Y 而言的具有 5-24 个环原子的杂芳基为具有含 2-23 个碳原子和总计至少 5 个芳环原子的共同芳族电子体系且任选被 R 单-或多取代的杂芳族基团。杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。具有 5-24 个环原子的杂芳基优选为 2- 或 3- 咪唑基, 2- 或 3- 噁吩基, 1-、2- 或 3- 吡咯基, 1-、2-、4- 或 5- 咪唑基, 3-、4- 或 5- 吡唑基, 2-、4- 或 5- 噁唑基, 3-、4- 或 5- 异噁唑基, 2-、4- 或 5- 噻唑基, 3-、4- 或 5- 异噻唑基, 2-、3- 或 4- 吡啶基, 2-、4-、5- 或 6- 嘧啶基, 此外优选 1, 2, 3- 三唑 -1-、-4- 或 -5- 基, 1, 2, 4- 三唑 -1-、-4- 或 -5- 基, 1- 或 5- 四唑基, 1, 2, 3- 噁二唑 -4- 或 -5- 基, 1, 2, 4- 噁二唑 -3- 或 -5- 基, 1, 3, 4- 噻二唑 -2- 或 -5- 基, 1, 2, 4- 噻二唑 -3- 或 -5- 基, 1, 2, 3- 噻二

唑-4-或-5-基,2-,3-,4-,5-或6-2H-噻喃基,2-,3-或4-4H-噻喃基,3-或4-哒嗪基,吡嗪基,2-,3-,4-,5-,6-或7-苯并呋喃基,2-,3-,4-,5-,6-或7-苯并噻吩基,1-,2-,3-,4-,5-,6-或7-1H-咪唑基,1-,2-,3-,4-,5-,6-或7-2H-咪唑基,1-,2-,4-或5-苯并咪唑基,1-,3-,4-,5-,6-或7-苯并吡唑基,2-,4-,5-,6-或7-苯并噁唑基,3-,4-,5-,6-或7-苯并异噁唑基,2-,4-,5-,6-或7-苯并噻唑基,2-,4-,5-,6-或7-苯并异噻唑基,4-,5-,6-或7-苯并-2,1,3-噁二唑基,1-,2-,3-,4-,5-,6-,7-或8-喹啉基,1-,3-,4-,5-,6-,7-或8-异喹啉基,1-,2-,3-,4-或9-吡啶基,1-,2-,3-,4-,5-,6-,7-,8-或9-吡啶基,3-,4-,5-,6-,7-或8-噌啉基,2-,4-,5-,6-,7-或8-喹啉基或1-,2-或3-吡咯烷基,1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-或9-二苯并呋喃基,1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-或9-二苯并噻吩基,1-,2-,3-,5-,6-,7-或8-中氮茛基,1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-或10-菲啶基,7-1H-咪唑基,1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-,9-,10-,11-或12-苯并菲啶基或1-,2-,3-,4-,6-,7-,8-,9-,10-,11-或12-苯并吡啶基,其各自被R取代或未被取代。

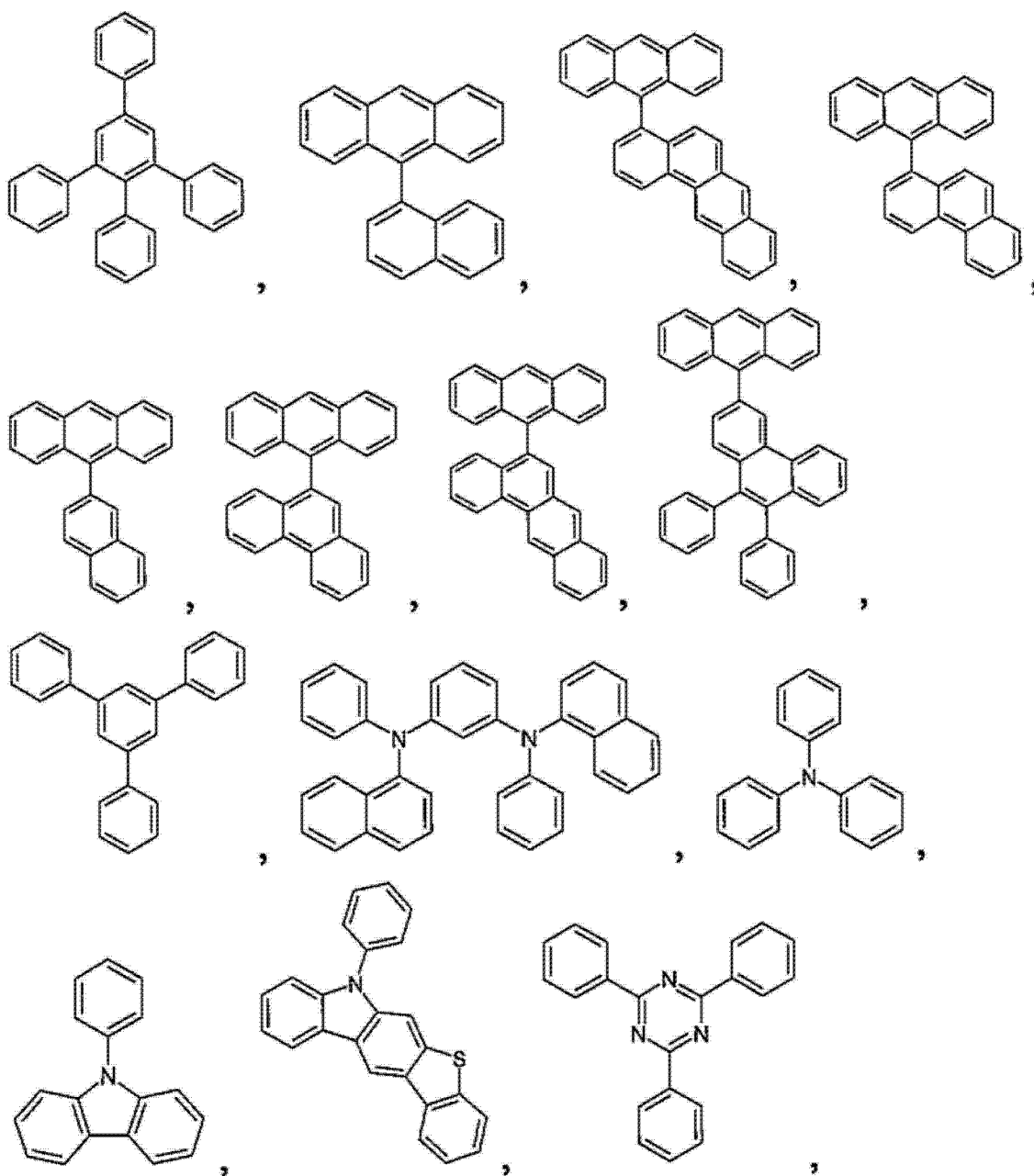
[0049] 对于如上所述的具有5-24个环原子的未被取代芳基和/或杂芳基组(其中这组中的芳基和/或杂芳基各自相互独立地通过单键、双键、共轭双键、C原子或者通过式 $-(CHR^5)_n-(Het)_p$ 和 R^5 单元单次或多次连接, $n, 0, p$ 和 $n+o+p$ 具有上文或下文所述含义)而言,构成未被取代的基础结构的实例为联苯、三联苯、联吡啶、9,9-螺二茛、9,9-二苯基茛、二苯醚、二苯硫醚、茛、1,2-二苯基乙烷、1,1-二苯基甲烷、亚联苯基、亚三联苯基,它们各自可任选被如上文或下文所述的R单-或多取代。芳基和/或杂芳基优选通过单键连接。

[0050] n 表示0-5的整数,特别是0、1、2、3或4,特别优选0或1。

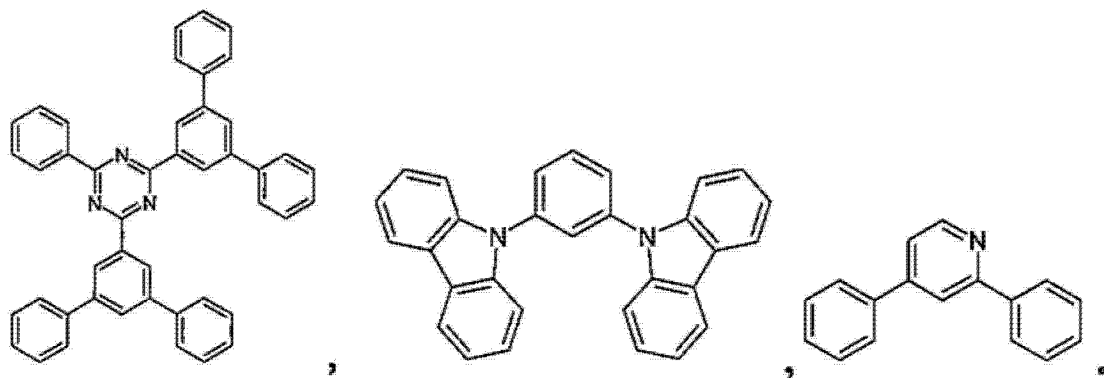
[0051] o 表示0或1。 p 表示0-5,特别是0或1,且和 $n+o+p$ 优选表示1。

[0052] 此外,对于如上文所述的具有5-24个环原子的未被取代的芳基和/或杂芳基组(其中芳基和/或杂芳基如上所述通过所述备选方式彼此连接),更复杂的未被取代的基础结构可由以下结构式表示:

[0053]



[0054]



[0055] R 在每种情况下在每次出现时相互独立地表示 D、Hal、烷基、OH、O- 烷基、O- 芳基、S- 烷基、NH₂、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O- 环烷基、S- 环烷基、NH- 环烷基、N(环烷基)₂、CN、NO₂、Si(烷基)₃、B(OR⁶)₂、C(O)R⁶、P(O)(R⁶)₂、S(O)R⁶、S(O)₂R⁶、具有 2-20 个

碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基,其中 Ha1、烷基、芳基和环烷基具有上文给出的含义,且 R^6 在每种情况下相互独立地表示 H、D、OH、烷基、芳基、环烷基、O-烷基、O-芳基或 O-环烷基。

[0056] R^6 优选为 H 或烷基,其中烷基具有如上文所述含义。

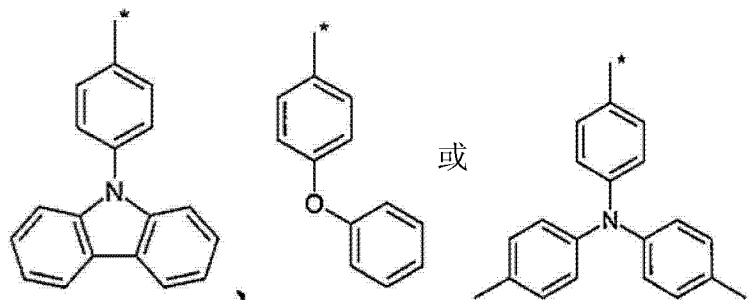
[0057] R 在每种情况下相互独立地优选为 Ha1、烷基、O-烷基、O-芳基、NH 烷基、N(烷基)₂。其中 X 和 / 或 Y 被该组优选 R 取代的式 I 化合物优选用作染料或者用于保护皮肤和毛发以防光老化。R 定义中的烷基优选为具有 1-8 个碳原子且还可任选部分氟化的直链或支化烷基。特别优选的取代基 R 为甲基、异丙基、三氟甲基、甲氧基、二-(正丁基)氨基、二甲基氨基、正辛氧基、戊氧基、-F 或 -Br。

[0058] R^5 在每种情况下在每次出现时相互独立地表示 H、D、Ha1、烷基、OH、O-烷基、O-芳基、S-烷基、NH₂、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O-环烷基、S-环烷基、NH-环烷基、N(环烷基)₂、CN、NO₂、Si(烷基)₃、B(OR⁶)₂、C(O)R⁶、P(O)(R⁶)₂、S(O)R⁶、S(O)₂R⁶、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基,其中 R^6 、Ha1、烷基、芳基和环烷基具有上文给出的含义。 R^5 优选为 H、Ha1 或烷基,非常特别优选 H。 R^5 的定义中的烷基优选为具有 1-8 个碳原子且还可任选部分氟化的直链或支化烷基。

[0059] 如果应用集中在用作荧光发射体,则 X 和 / 或 Y 可优选为未被取代或被 R 单-或多取代,其中 R 表示烷基且烷基优选表示具有 1-4 个碳原子的直链或支化烷基。

[0060] 如果应用集中在用作荧光发射体,则对于 X 和 Y,在每种情况下相互独立地,优选选择一组具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基和 / 或杂芳基,其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地通过单键或 O 原子单次或多次连接,其中 R 表示烷基且烷基优选表示具有 1-4 个碳原子的直链或支化烷基,

[0061] 特别是联苯、三联苯或式



的基团。

[0062] X 和 Y 优选各自相互独立地为具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单-或多取代的芳基或杂芳基。

[0063] 如果应用集中在用作染料或用于保护皮肤和毛发以防光老化,特别是集中在进一步用作化妆品、药物、皮肤病制剂或家用制品的组分,则对于 X 和 Y,每种情况下相互独立地,优选从未被取代或者被 R 单-或多取代的苯基、萘基、蒽基、吲哚基、9-呋唑-4-基、萹基、芴基、噻吩基、喹啉基、二苯并吡咯基中选择芳基或杂芳基。

[0064] 对于用作染料或用于保护皮肤和毛发以防光老化的用途,选自未被取代或者被 R 单-或多取代的苯基、萘基、蒽基、吲哚基或噻吩基的芳基或杂芳基是特别优选的。

[0065] 在式 I 化合物的情况下,特别优选 X 和 Y 是相同的。

[0066] 优选的单独式 I 化合物及其双键异构体和光异构体或者非常特别优选的单独式 I 化合物为:

[0067] 2,4-双[1-(4-甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0068] 2,4-双[1-(3,4-二甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0069] 2,4-双[1-(2,4-二甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0070] 7-甲基-2,4-双[1-(2,4,5-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0071] 7-甲基-2,4-双[1-(3,4,5-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0072] 7-甲基-2,4-双[1-(4-辛氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0073] 7-甲基-2,4-双[1-(4-苯氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0074] 7-甲基-2,4-双[1-(4-二丁基氨基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0075] 2,4-双[1-(4-氟苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0076] 7-甲基-2,4-双[1-(4-三氟甲基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0077] 7-甲基-2,4-双[1-(2,4,6-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0078] 7-甲基-2,4-双[1-(2,3,4-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0079] 2,4-双[1-联苯-4-基甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0080] 7-甲基-2,4-双[1-萘-1-基甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0081] 7-甲基-2,4-双[1-(1-甲基-1H-吡啶-3-基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0082] 7-甲基-4-[1-(9-乙基-9H-吡啶-3-基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0083] 2,4-双[1-(4-二甲基氨基-2-甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0084] 2,4-双[1-(4-二甲基氨基萘-1-基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0085] 2,4-双[1-(4-溴苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚

烯-3-酮,

[0086] 7-甲基-2,4-双[1-(噻吩-2-基甲-(Z)-亚基)]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0087] 4-[1-(4-二丁基氨基苯基)甲-(Z)-亚基]-2-[1-(4-甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0088] 2,4-双[1-(5-异丙基-3,8-二甲基萘-1-基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0089] 2,4-双[1-(4-咪唑基-9-基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,

[0090] 7-甲基-2,4-双[1-[1,1';3',1'']三联苯-2'-基甲-(Z)-亚基)]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮,和

[0091] 2,4-双[1-[4-(二-对甲苯基氨基)苯基]甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

[0092] 如上文描述或作为优选描述的本发明式 I 化合物具有非常好的溶解性和分散性,特别是在相对亲脂、非水溶剂和溶剂混合物中。因此,式 I 染料为亲脂的。颜色的特征是高耐光性、热和 pH 稳定性,以及高色强度和强的荧光性能。式 I 化合物本身也是耐光且热稳定的。式 I 化合物的其它优点是它们对表面,特别是含角蛋白表面如皮肤、毛发或指甲的高直接性。其它可染色表面或基质的实例包括纸、棉、羊毛、塑料,例如基于聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚酰胺的塑料,纤维素或玻璃,其中染料可在基质制备期间加入或者可随后将基质染色。

[0093] 因此,本发明还涉及如上文所述或作为优选描述的式 I 化合物作为染料的用途。

[0094] 式 I 化合物的亲脂性可通过引入亲水性的其它取代基 R,例如 COOH 基团、SO₃H 基团或其相应的成盐基团如 -COOKt、-SO₃Kt 而改变,其中阳离子 Kt 优选为铵离子或碱金属或碱土金属阳离子,例如 Na⁺、K⁺、Mg²⁺ 或 Ca²⁺。

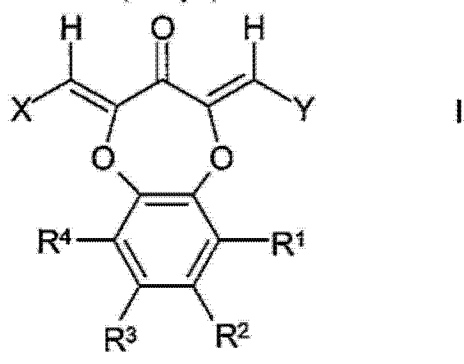
[0095] 染料特别适于皮肤、毛发的染色或者化妆品、药物或皮肤病制剂或家用制品的着色。

[0096] 式 I 化合物的进一步优选用途是保护皮肤和毛发以防可见光导致的光老化。就这点而言,科学知识描述于例如 Zastrow 等人, Skin Pharmacol. Physiol 2009, 22, 31-44 中。为此,特别优选在制剂中与已知的 UVB 和 UVA 过滤剂组合以产生理想情况下可涵盖整个 UV 和 Vis 区域的宽谱带保护体系。

[0097] 因此,本发明还涉及如上文描述或作为优选描述的式 I 化合物在保护皮肤和毛发以防光,特别是可见光导致的光老化的用途。

[0098] 本发明还涉及制备式 I 化合物的方法:

[0099]



[0100] 其中：

[0101] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自相互独立地表示 H、 NO_2 、Hal、具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷基或者具有 1-20 个碳原子的直链或支化烷氧基，

[0102] X 和 Y 各自相互独立地表示：

[0103] 具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基或杂芳基，或者

[0104] 一组具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R 单取代或多取代的芳基和 / 或杂芳基，其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或者通过式 $(\text{CHR}^5)_n - (\text{Het})_o - (\text{CHR}^5)_p$ 单元单次或多次连接，

[0105] R 在每种情况下每次出现时相互独立地表示 D、Hal、烷基、OH、O- 烷基、O- 芳基、S- 烷基、 NH_2 、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O- 环烷基、S- 环烷基、NH- 环烷基、N(环烷基)₂、CN、 NO_2 、Si(烷基)₃、 $\text{B}(\text{OR}^6)_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基，

[0106] R^5 在每种情况下每次出现时相互独立地表示 H、D、Hal、烷基、OH、O- 烷基、O- 芳基、S- 烷基、 NH_2 、NH 烷基、N(烷基)₂、N(芳基)₂、环烷基、O- 环烷基、S- 环烷基、NH- 环烷基、N(环烷基)₂、CN、 NO_2 、Si(烷基)₃、 $\text{B}(\text{OR}^6)_2$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{C}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、 $\text{P}(\text{O})(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{S}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $\text{S}(\text{O})_2\text{R}^6$ 、具有 2-20 个碳原子和一个或多个双键的直链或支化链烯基或者具有 2-20 个碳原子和至少一个三键以及任选具有一个或多个双键的直链或支化炔基，

[0107] R^6 每种情况下相互独立地表示 H、D、OH、烷基、芳基、环烷基、O 烷基、O 芳基或 O- 环烷基，

[0108] 烷基表示具有 1-20 个碳原子且可被卤素部分或完全取代的直链或支化烷基，

[0109] 环烷基表示具有 3-7 个碳原子的环状饱和或部分不饱和环烷基，

[0110] 芳基表示具有 6-10 个碳原子且可被烷基、O 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单-或多取代的芳基，

[0111] Hal 表示 F、Cl、Br 或 I，

[0112] Het 表示 O、S、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、NH 或 NR，

[0113] n 表示 0-5 的整数，

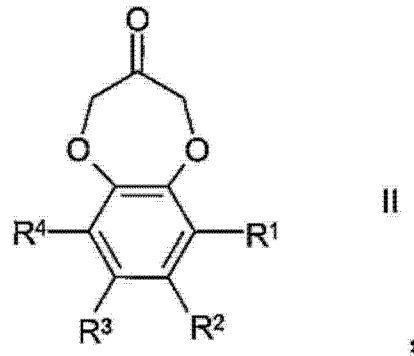
[0114] o 表示 0 或 1，

[0115] p 表示 0-5 的整数，

[0116] $n+o+p$ 表示至少 1，

[0117] 其特征在于使式 II 化合物：

[0118]



[0119] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 具有上文给出或作为优选给出的含义，与式 IIIa 和 / 或 IIIb 化合物反应：

[0120]



[0121] 其中 x 和 Y 具有上文给出或作为优选给出的含义。

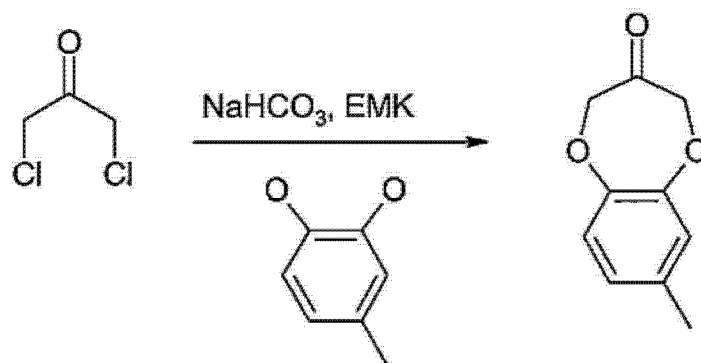
[0122] 所述式 II 化合物与至少一种式 IIIa 或 IIIb 化合物的反应通常根据迈克尔加成条件进行，这是合成化学领域中本领域技术人员已知的。反应通常要求存在强碱，例如碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠或氢氧化钾，或者强有机碱，例如二异丙基氨基锂。优选使用碱金属氢氧化物。所述至少一种式 IIIa 或 IIIb 的醛通常过量，但至少以相对于式 II 化合物一当量使用。如果想要制备不对称的式 I 化合物，则加入 2 种式 IIIa 和 / 或 IIIb 醛的混合物。如果两种醛的反应动力学极大地不同，则相应的式 IIIa 和 / 或 IIIb 的醛可根据它们的动力学单独地计量加入。

[0123] 可使用常规方法分离可能形成的任意式 I 化合物混合物，以得到分离的式 I 化合物。

[0124] 上述方法优选在 0-150°C 的温度，特别优选 30°C 至所用溶剂的沸点之间的温度进行。用于所述反应的合适溶剂为醇，例如甲醇、乙醇、丁醇，和其它有机溶剂，例如二噁烷、叔丁基甲醚、二氯甲烷、氯仿和甲苯。反应优选在乙醇中进行。

[0125] 如上所述式 II 化合物是市售的或者可基于公开 EP1405851 制备。通常使 1,3-二氯丙酮、作为碱的碳酸钠、作为催化剂的碘化钾、和儿茶酚在乙基甲基酮中在回流下反应。

[0126]



[0127] 其它儿茶酚的使用也能够合成其它式 I 化合物。

[0128] 式 IIIa 或 IIIb 的醛通常是市售的或者可通过已知的方法制备。

[0129] 通过上述方法制备的式 I 化合物可通过本领域技术人员熟知的多种提纯方法提纯,例如通过色谱法、蒸馏或再结晶。

[0130] 如果式 I 化合物带有可转化成盐的取代基 R 如 COOH 或 SO₃H 基团的话,式 I 化合物转化成盐例如通过将碱或碱土金属氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐加入极性溶剂如乙醇、甲醇或异丙醇中而进行。

[0131] 可例如将带有特别是选自基团 Ha1 或 B(OR⁶)₂ 的取代基 R 的上述本发明式 I 化合物用作共聚单体以制备相应的共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物或者还作为树枝状聚合物的核心。聚合在此处优选借助卤素官能进行。对于该进一步转化,优选的取代基 R 为 Cl、Br、I、B(OH)₂ 或相应的硼酸酯 B(O 烷基)₂,其中烷基优选表示具有 1-4 个碳原子的直链或支化烷基,非常特别优选 B(O 甲基)₂。

[0132] 因此,本发明还涉胶含有一种或多种式 I 化合物的共轭、部分共轭和非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物,其中至少一种式 I 化合物与聚合物、低聚物或树枝状聚合物之间的连接位点在式 I 化合物的所述至少一个基团 R 在反应以前所处的位置。

[0133] 这些聚合物可含有其它重复单元。这些其它重复单元优选选自苋(例如根据 EP842208 或 W000/22026),螺二苋(例如根据 EP707020、EP894107 或 EP04028865.6),三苋基胺,对苋撑(例如根据 W092/18552),咪唑(例如根据 W004/070772 和 W004/113468),噻吩(例如根据 EP1028136),二氢菲(例如根据 W005/014689),茛并苋(例如根据 W004/041901 和 W004/113412),芳族酮(例如根据 W005/040302),菲(例如根据 W005/104264)和/或金属络合物,特别是原金属化铈络合物。此处,应当明确指出聚合物还可包含多个选自上述组中的一种或多种的不同重复单元。

[0134] 此外,本发明涉及包含至少一种式 I 化合物的制剂。

[0135] 在本发明范围内,术语组合物或配制剂还与术语制剂同义地使用。

[0136] 制剂可包括或包含、基本由或者由所述必须或任选组分组成。可用于制剂中的所有化合物或组分是已知和市售的或者可通过已知的方法合成。

[0137] 除所述至少一种式 I 化合物外,制剂在此处可包含适用于化妆品、药物、皮肤病制剂或家用制品的赋形剂。合适的赋形剂材料是下文所述的。

[0138] 本发明还涉及制备这类制剂的方法,其特征在于将所述至少一种式 I 化合物与至少一种适用于化妆品、药物、皮肤病制剂或家用制品的赋形剂和任选助剂和/或填料混合,特别是分散和/或乳化和/或溶解。

[0139] 合适的助剂或填料是下文所述的。

[0140] 式 I 化合物为适于皮肤或毛发的染色的染料,因此还可以为着色剂的成分。

[0141] 如上文描述或作为优选描述的式 I 化合物在优选的应用中可用在用于含角蛋白的纤维染色,特别是人毛发染色的组合物中,所述组合物例如选自着色定型组合物、着色吹发液、着色吹发泡沫、着色染发液、着色凝胶或着色乳霜。然而,它们还可存在于用于永久染发组合物中,例如用在多组分体系中。

[0142] 含角蛋白的纤维优选意指人毛发、羊毛、毛皮或皮革。然而,本发明化合物原则上还适于其它天然纤维如棉、黄麻、剑麻、亚麻或丝的染色,或者改性天然纤维如再生纤维素、

硝基-、烷基-或羟烷基-或乙酰基纤维素的染色。含角蛋白的纤维特别优选为人毛发。

[0143] 如上所述用于染色含角蛋白的纤维的相应组合物优选包含 0.01 重量%以上且 10 重量%以下的量的式 I 化合物, 每种情况下基于总组合物。优选的用于染色含角蛋白的纤维的组合物的特征在于它们包含 0.05-5 重量%, 优选 0.1-2.5 重量%, 特别优选 0.25-1.5 重量%, 特别是 0.4-1 重量%的量的式 I 化合物, 每种情况下基于总组合物。

[0144] 包含至少一种式 I 化合物的相应组合物用于改变如上所述含角蛋白的纤维, 特别是人毛发的颜色。颜色改变可仅由于式 I 化合物导致, 但组合物还可另外包含其它改变颜色的物质, 例如其它直接染料和 / 或氧化着色剂。

[0145] 包含如上所述至少一种式 I 化合物的用于染色含角蛋白的纤维的组合物可配制成单组分组合物、双组分组合物或三组分组合物并相应地使用。多组分体系中的分开是合适的, 在预期或担心成分的不相容性的情况下特别如此。在这类体系的情况下, 待使用的组合物在施用之前由消费者通过将组分混合而制备。

[0146] 本发明还涉及染色含角蛋白的纤维的方法, 其中将包含如上文描述或作为优选描述的至少一种式 I 化合物的用于染色含角蛋白的纤维的组合物每日至少一次或至少两次或者接连多次施用于含角蛋白的纤维上, 留置在纤维一段时间, 通常约 20-45 分钟, 随后再次冲洗或用洗发水洗去。

[0147] 然而, 也可进行含角蛋白的纤维的预处理, 然后使用包含所述至少一种式 I 化合物的组合物。

[0148] 此外, 例如为了能够进行进一步颜色适应, 包含所述至少一种式 I 化合物的组合物可包含其它氧化染料组分。

[0149] 成色剂组分通常容许成色剂的化学基团被显色剂组分的氧化形式至少一次取代。此处成色剂与显色剂组分之间形成共价键。成色剂优选为环中带有至少两个选自 (i) 任选取代的氨基和 / 或 (ii) 羟基的基团的环状化合物。这些基团通过双键体系连接。如果环状化合物为 6 元环, 则所述基团优选位于彼此的邻位或间位上。

[0150] 这里显色剂组分和成色剂组分通常以彼此近似的摩尔量使用。如果摩尔使用也证明是有利的, 则一定过量的单独氧化染料前体并非不利的, 意味着显色剂组分和成色剂组分的摩尔比可以为 1 : 0.5-1 : 3, 特别是 1 : 1-1 : 2。

[0151] 合适的显色剂类氧化染料组分为对苯二胺及其衍生物。合适的对苯二胺选自来自如下化合物形成的组的一种或多种化合物: 对苯二胺、对甲苯二胺、2-氯-对苯二胺、2,3-二甲基-对苯二胺、2,6-二甲基-对苯二胺、2,6-二乙基-对苯二胺、2,5-二甲基-对苯二胺、N,N-二甲基-对苯二胺、N,N-二乙基-对苯二胺、N,N-二丙基-对苯二胺、4-氨基-3-甲基-(N,N-二乙基)苯胺、N,N-双(2-羟基乙基)-对苯二胺、4-N,N-双(2-羟基乙基)氨基-2-甲基苯胺、4-N,N-双(2-羟基乙基)氨基-2-氯苯胺、2-(2-羟基乙基)-对苯二胺、2-(1,2-二羟基乙基)-对苯二胺、2-氟-对苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、N-(2-羟基丙基)-对苯二胺、2-羟基甲基-对苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对苯二胺、N-乙基-N-2-羟基乙基-对苯二胺、N-(2,3-二羟基丙基)-对苯二胺、N-(4'-氨基苯基)-对苯二胺、N-苯基-对苯二胺、2-(2-羟基乙氧基)-对苯二胺、2-甲氧基甲基-对苯二胺、2-(2-乙酰氨基乙氧基)-对苯二胺、N-(2-甲氧基乙基)-对苯二胺、N-(4-氨基-3-甲基苯基)-N-[3-(1H-咪唑-1-基)丙基]胺、5,8-二氨基苯并-1,4-二噁烷及其生理耐受

的盐。进一步合适的对苯二胺衍生物选自来自如下组的至少一种化合物：对苯二胺、对甲苯二胺、2-(2-羟基乙基)-对苯二胺、2-(1,2-二羟基乙基)-对苯二胺、N,N-双(2-羟基乙基)-对苯二胺、N-(4-氨基-3-甲基苯基)-N-[3-(1H-咪唑-1-基)丙基]胺、2-甲氧基甲基-对苯二胺及这些化合物的生理耐受的盐。

[0152] 可使用的其它合适显色剂组分为含有至少两个芳环且所述芳环被氨基和/或羟基取代的化合物。进一步合适的显色剂组分特别选自来自如下化合物形成的组的至少一种化合物：N,N'-双(2-羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙-2-醇、N,N'-双(2-羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)乙二胺、N,N'-双(4'-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(2-羟基乙基)-N,N'-双(4'-氨基苯基)四亚甲基二胺、N,N'-双(4-(甲基氨基)苯基)四亚甲基二胺、N,N'-二乙基-N,N'-双(4'-氨基-3'-甲基苯基)乙二胺、双(2-羟基-5-氨基苯基)甲烷、N,N'-双(4'-氨基苯基)-1,4-二氮杂环庚烷、N,N'-双(2-羟基-5-氨基苯基)哌嗪、N-(4'-氨基苯基)-对苯二胺和1,10-双(2',5'-二氨基苯基)-1,4,7,10-四氧杂癸烷及其生理耐受的盐。进一步合适的二环显色剂组分选自N,N'-双(2-羟基乙基)-N,N'-双(4-氨基苯基)-1,3-二氨基丙-2-醇、双(2-羟基-5-氨基苯基)甲烷、1,3-双(2,5-二氨基苯氧基)丙-2-醇、N,N'-双(4-氨基苯基)-1,4-二氮杂环庚烷、1,10-双(2,5-二氨基苯基)-1,4,7,10-四氧杂癸烷或这些化合物的生理耐受的盐中的一种。

[0153] 此外,可使用对-氨基苯酚衍生物或一种其生理耐受的盐作为显色剂组分。优选的对-氨基苯酚为对-氨基苯酚、N-甲基-对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-3-氟苯酚、2-羟基甲基氨基-4-氨基苯酚、4-氨基-3-羟甲基苯酚、4-氨基-2-(2-羟基乙氧基)苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟甲基苯酚、4-氨基-2-甲氧基甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(2-羟基乙基氨基甲基)苯酚、4-氨基-2-(1,2-二羟基乙基)苯酚、4-氨基-2-氟苯酚、4-氨基-2-氯苯酚、4-氨基-2,6-二氯苯酚、4-氨基-2-(二乙基氨基甲基)苯酚及其生理耐受的盐。特别优选的化合物为对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(1,2-二羟基乙基)苯酚和4-氨基-2-(二乙基氨基甲基)苯酚。

[0154] 此外,显色剂组分可选自邻-氨基苯酚及其衍生物,例如2-氨基-4-甲基苯酚、2-氨基-5-甲基苯酚或2-氨基-4-氯苯酚。

[0155] 此外,显色剂组分可选自杂环显色剂组分,例如嘧啶衍生物、吡啶衍生物、吡唑并嘧啶衍生物或其生理耐受的盐。优选的嘧啶衍生物特别是化合物2,4,5,6-四氨基嘧啶、4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶、2-二甲基氨基-4,5,6-三氨基嘧啶、2,4-二羟基-5,6-二氨基嘧啶和2,5,6-三氨基嘧啶。其它合适的吡啶衍生物为选自如下的化合物：4,5-二氨基-1-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)吡啶、3,4-二氨基吡啶、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基)吡啶、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡啶、4,5-二氨基-3-甲基-1-苄基-吡啶、4,5-二氨基-1-甲基-3-苄基吡啶、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡啶、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡啶、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4-甲氧基苯基)吡啶、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡啶、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡啶、4,5-二氨基-3-羟

基甲基-1-异丙基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-异丙基吡唑、4-氨基-5-(2-氨基乙基)氨基-1,3-二甲基吡唑及其生理耐受的盐,但特别是4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)吡唑。合适的吡唑并嘧啶特别是吡唑并[1,5-a]嘧啶,其中优选的吡唑并[1,5-a]嘧啶选自吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺、2,7-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,5-二胺、3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-醇、3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-5-醇、2-(3-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-7-基氨基)乙醇、2-(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基氨基)乙醇、2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟基乙基)氨基]乙醇、2-[(7-氨基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3-基)-(2-羟基乙基)氨基]乙醇、5,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、2,6-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶-3,7-二胺、3-氨基-7-二甲基氨基-2,5-二甲基吡唑并[1,5-a]嘧啶及其生理耐受的盐及其互变异构形式。

[0156] 进一步合适的显色剂组分选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:对苯二胺、对甲苯二胺、2-(2-羟基乙基)-对苯二胺、2-(1,2-二羟基乙基)-对苯二胺、N,N-双(2-羟基乙基)-对苯二胺、2-甲氧基甲基-对苯二胺、N-(4-氨基-3-甲基苯基)-N-[3-(1H-咪唑-1-基)丙基]胺、N,M-双(2-羟基乙基)-N,N'-双(4-氨基苯基)-1,3-二氨基丙-2-醇、双(2-羟基-5-氨基苯基)甲烷、1,3-双(2,5-二氨基苯氧基)丙-2-醇、N,N'-双(4-氨基苯基)-1,4-二氮杂环庚烷、1,10-双(2,5-二氨基苯基)-1,4,7,10-四氧杂癸烷、对-氨基苯酚、4-氨基-3-甲基苯酚、4-氨基-2-氨基甲基苯酚、4-氨基-2-(1,2-二羟基乙基)苯酚和4-氨基-2-(二乙基氨基甲基)苯酚、4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)吡唑、2,4,5,6-四氨基嘧啶、4-羟基-2,5,6-三氨基嘧啶、2-羟基-4,5,6-三氨基嘧啶和这些化合物的生理耐受的盐。这里,进一步合适的显色剂组分为对甲苯二胺、2-(2-羟基乙基)-对苯二胺、2-甲氧基甲基-对苯二胺、N-(4-氨基-3-甲基苯基)-N-[3-(1H-咪唑-1-基)丙基]胺和/或4,5-二氨基-1-(2-羟基乙基)吡唑及其生理耐受的盐。

[0157] 显色剂组分优选以0.0001-10重量%,优选0.001-5重量%的量使用,每种情况下基于整个着色剂。

[0158] 合适的成色剂类氧化染料组分优选选自间-氨基苯酚和/或其衍生物、间-二氨基苯和/或其衍生物、邻-二氨基苯和/或其衍生物、邻-氨基苯酚和/或其衍生物、含有至少一个羟基的萘衍生物、二-或三羟基苯和/或其衍生物、吡啶衍生物、嘧啶衍生物、单羟基吡啶衍生物和/或单氨基吡啶衍生物、单羟基二氢吡啶衍生物和/或单氨基二氢吡啶衍生物、吡唑啉酮衍生物,例如1-苯基-3-甲基吡唑啉-5-酮、吗啉衍生物,例如6-羟基苯并吗啉或6-氨基苯并吗啉、喹啉衍生物,例如6-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉和/或来自这些类中一类或多类的两种或更多种化合物的混合物。

[0159] 可使用的其它成色剂组分,例如间-氨基苯酚或其衍生物优选选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:3-氨基苯酚、5-氨基-2-甲基苯酚、N-环戊基-3-氨基苯酚、3-氨基-2-氯-6-甲基苯酚、2-羟基-4-氨基苯氧基乙醇、2,6-二甲基-3-氨基苯酚、3-三氟乙酰氨基-2-氯-6-甲基苯酚、5-氨基-4-氯-2-甲基苯酚、5-氨基-4-甲氧基-2-甲基苯酚、5-(2'-羟基乙基)氨基-2-甲基苯酚、3-二乙基氨基苯酚、N-环戊基-3-氨基苯酚、1,3-二羟基-5-(甲基氨基)苯、3-乙基氨基-4-甲基苯酚、2,4-二

氯-3-氨基苯酚及其生理耐受的盐。

[0160] 可使用的其它成色剂组分,例如3-二氨基苯或其衍生物优选选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:间苯二胺、2-(2,4-二氨基苯氧基)乙醇、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、1-甲氧基-2-氨基-4-(2'-羟基乙基氨基)苯、1,3-双(2,4-二氨基苯基)丙烷、2,6-双(2'-羟基乙基氨基)-1-甲基苯、2-({3-[(2-羟基乙基)氨基]-4-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟基乙基)氨基]-2-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟基乙基)氨基]-4,5-二甲基苯基}氨基)乙醇、2-[3-吗啉-4-基苯基]氨基]乙醇、3-氨基-4-(2-甲氧基乙氧基)-5-甲基苯基胺、1-氨基-3-双(2'-羟基乙基)氨基苯及其生理耐受的盐。

[0161] 可使用的其它成色剂组分,例如邻-二氨基苯或其衍生物优选选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:3,4-二氨基苯甲酸和2,3-二氨基-1-甲基苯及其生理耐受的盐。

[0162] 可使用的其它成色剂组分,例如二-或三羟基苯及其衍生物选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:间苯二酚、间苯二酚一甲醚、2-甲基间苯二酚、5-甲基间苯二酚、2,5-二甲基间苯二酚、2-氯间苯二酚、4-氯间苯二酚、连苯三酚和1,2,4-三羟基苯。

[0163] 可使用的其它成色剂组分,例如吡啶衍生物选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:2,6-二羟基吡啶、2-氨基-3-羟基吡啶、2-氨基-5-氯-3-羟基吡啶、3-氨基-2-甲基氨基-6-甲氧基吡啶、2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶、2,6-二羟基-4-甲基吡啶、2,6-二氨基吡啶、2,3-二氨基-6-甲氧基吡啶、3,5-二氨基-2,6-二甲氧基吡啶、3,4-二氨基吡啶、2-(2-甲氧基乙基)氨基-3-氨基-6-甲氧基吡啶、2-(4'-甲氧基苯基)氨基-3-氨基吡啶及其生理耐受的盐。

[0164] 适用作成色剂组分的含有至少一个羟基的萘衍生物选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:1-萘酚、2-甲基-1-萘酚、2-羟基甲基-1-萘酚、2-羟基乙基-1-萘酚、1,3-二羟基萘、1,5-二羟基萘、1,6-二羟基萘、1,7-二羟基萘、1,8-二羟基萘、2,7-二羟基萘和2,3-二羟基萘。

[0165] 适用作成色剂组分的吡啶衍生物选自4-羟基吡啶、6-羟基吡啶和7-羟基吡啶及其生理耐受的盐。

[0166] 适用作成色剂组分的二氢吡啶衍生物优选选自4-羟基二氢吡啶、6-羟基二氢吡啶和7-羟基二氢吡啶及其生理耐受的盐。

[0167] 适用作成色剂组分的嘧啶衍生物选自至少一种来自如下化合物形成的组的化合物:4,6-二氨基嘧啶、4-氨基-2,6-二羟基嘧啶、2,4-二氨基-6-羟基嘧啶、2,4,6-三羟基嘧啶、2-氨基-4-甲基嘧啶、2-氨基-4-羟基-6-甲基嘧啶和4,6-二羟基-2-甲基嘧啶及其生理耐受的盐。

[0168] 合适的成色剂组分选自3-氨基苯酚、5-氨基-2-甲基苯酚、3-氨基-2-氯-6-甲基苯酚、2-羟基-4-氨基苯氧基乙醇、5-氨基-4-氯-2-甲基苯酚、5-(2-羟基乙基)氨基-2-甲基苯酚、2,4-二氯-3-氨基苯酚、2-氨基苯酚、3-苯二胺、2-(2,4-二氨基苯氧基)乙醇、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、1-甲氧基-2-氨基-4-(2-羟基乙基氨基)苯、1,3-双(2,4-二氨基苯基)丙烷、2,6-双(2'-羟基乙基-氨基)-1-甲基苯、2-({3-[(2-羟基乙基)氨基]-4-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟基乙基氨基)-2-甲

氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟基乙基)氨基]-4,5-二甲基苯基}氨基)乙醇、2-[3-吗啉-4-基苯基)氨基]乙醇、3-氨基-4-(2-甲氧基乙氧基)-5-甲基苯基胺、1-氨基-3-双(2-羟基乙基)氨基苯、间苯二酚、2-甲基间苯二酚、4-氯间苯二酚、1,2,4-三羟基苯、2-氨基-3-羟基吡啶、3-氨基-2-甲基氨基-6-甲氧基吡啶、2,6-二羟基-3,4-二甲基吡啶、3,5-二氨基-2,6-二甲氧基吡啶、1-苯基-3-甲基吡啶-5-酮、1-萘酚、1,5-二羟基萘、2,7-二羟基萘、1,7-二羟基萘、1,8-二羟基萘、4-羟基吡啶、6-羟基吡啶、7-羟基吡啶、4-羟基二氢吡啶、6-羟基二氢吡啶、7-羟基二氢吡啶或这些化合物的混合物或它们的生理耐受的盐。此处特别优选间苯二酚、2-甲基间苯二酚、5-氨基-2-甲基苯酚、3-氨基苯酚、2-(2,4-二氨基苯氧基)乙醇、1,3-双(2,4-二氨基苯氧基)丙烷、1-甲氧基-2-氨基-4-(2'-羟基乙基氨基)苯、2-氨基-3-羟基吡啶和1-萘酚和它们的生理耐受的盐中的一种。

[0169] 成色剂组分优选以0.0001-10重量%，优选0.001-5重量%的量使用，每种情况下基于总组合物。

[0170] 此外，本发明组合物可包含至少一种其它直接染料。这些为直接吸附到毛发上且不需要形成颜色的氧化过程的染料。直接染料通常为硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、偶氮染料、蒽醌或蒽醌。

[0171] 直接染料每种情况下优选以基于整个制剂0.001-20重量%的量使用。直接染料的总量优选为至多20重量%。

[0172] 直接染料可分成阴离子、阳离子和非离子直接染料。

[0173] 优选的阴离子直接染料为以如下国际名(INCI)或商品名已知的化合物：酸性黄1、黄10、酸性黄23、酸性黄36、酸性橙7、酸性红33、酸性红52、颜料红57：1、酸性蓝7、酸性绿50、酸性紫43、酸性黑1和酸性52。

[0174] 此处，优选的阳离子直接染料为：

[0175] (a) 阳离子三苯基甲烷染料，例如碱性蓝7、碱性蓝26、碱性紫2和碱性紫14，

[0176] (b) 被季氮基团取代的芳族体系，例如碱性黄57、碱性红76、碱性蓝99、碱性棕16和碱性棕17，和

[0177] (c) 包含含有至少一个季氮原子的杂环的直接染料，如EP-A2-998908的权利要求6-11中所提到的那些，通过引用将其明确地并入本文中。

[0178] 合适的非离子直接染料特别是非离子硝基和醌染料和中性偶氮染料。

[0179] 此外，所用直接染料还可以为天然存在的染料，如红散沫花、中性散沫花、黑散沫花、春黄菊花、檀香木、红茶、药碳鼠李(alder buckthorn)皮、鼠尾草、洋苏木树(logwood)、茜草根、儿茶、sedre和朱草中存在的那些。

[0180] 改变颜色的另一可能性通过使用包含所谓的oxo染料前体的着色剂提供。第一类oxo染料前体为含有至少一个反应性羰基的化合物。该第一类称为组分(Oxo1)。第二类oxo染料前体由CH-酸性化合物和含有伯或仲氨基或羟基的化合物形成，所述含有伯或仲氨基或羟基的化合物选自来自伯或仲芳族胺、含氮杂环化合物和芳族羟基化合物形成的组的化合物。该第二类称为组分(Oxo2)。上述组分(Oxo1)和(Oxo2)通常本身不是染料，因此各自单独情况下不适于含角蛋白的纤维的染色。它们组合地在非氧化方法中形成染料，所谓的oxo染色。所得染色在一些情况下具有在含角蛋白的纤维上的色牢度，色牢度与氧化

染色的色牢度相当。

[0181] 所用 oxo 染料前体优选为如下化合物的组合：

[0182] - 至少一种含有至少一个反应性羰基的化合物（组分 (Oxo1)）

[0183] 与至少一种化合物（组分 Oxo2）：

[0184] - 选自 (Oxo2a)CH- 酸性化合物的化合物

[0185] 和 / 或

[0186] 选自 (Oxo2b) 含有伯或仲氨基或羟基的化合物，其选自来自由伯或仲芳族胺、含氮杂环化合物和芳族羟基化合物形成的组的至少一种化合物。

[0187] 在本发明范围内，作为组分 (Oxo1) 的反应性羰基化合物包含至少一个羰基作为与组分 (Oxo2) 反应形成共价键的反应性基团。优选的反应性羰基化合物选自带有至少一个甲酰基和 / 或至少一个酮基，特别是至少一个甲酰基的化合物。此外，根据本发明，还可使用其中反应性羰基已被衍生或掩蔽的化合物作为组分 (Oxo1)，所述衍生或掩蔽以是得衍生的羰基的碳原子与组分 (Oxo2) 的反应性仍存在的方式进行。这些衍生物优选为：

[0188] a) 胺及其衍生物在反应性羰基化合物的羰基的碳原子上的加成化合物，形成亚胺或脒作为加成化合物，

[0189] b) 醇在反应性羰基化合物的羰基的碳原子上的加成化合物，形成缩醛或缩酮作为加成化合物，

[0190] c) 水在反应性羰基化合物的羰基的碳原子上的加成化合物，形成水合物作为加成化合物（在这种情况下 c) 下，组分 (Oxo1) 衍生自醛）。

[0191] 用于 oxo 染色的反应性羰基组分非常特别优选为苯甲醛和 / 或肉桂醛和 / 或萘甲醛和 / 或至少一种这些上述醛的衍生物，特别是带有一个或多个羟基、烷氧基或氨基取代基的那些。

[0192] CH- 酸性化合物通常被认为是带有与脂族碳原子键合的氢原子的化合物，其中由于吸电子取代基，相应的碳-氢键被活化。原则上，CH- 酸性化合物的选择是无限制的，条件是在与组分 (Oxo1) 的反应性羰基化合物缩合以后得到对人眼而言可见着色的化合物。根据本发明，这些优选为含有芳族和 / 或杂环基团的 CH- 酸性化合物。杂环基可以为脂族或芳族的。CH- 酸性化合物特别优选选自杂环化合物，特别是阳离子杂环化合物。

[0193] 组分 (Oxo2a) 的 oxo 染料前体的 CH- 酸性化合物非常特别优选选自来自由如下化合物组成的组的至少一种化合物：2-(2- 糠酰) 乙腈、2-(5- 溴 -2- 糠酰) 乙腈、2-(5- 甲基 -2- 三氟甲基 -3- 糠酰) 乙腈、3-(2,5- 二甲基 -3- 咪喃基) -3- 氧代丙腈、2-(2- 噻吩甲酰) 乙腈、2-(3- 噻吩甲酰) 乙腈、2-(5- 氟 -2- 噻吩甲酰) - 乙腈、2-(5- 氯 -2- 噻吩甲酰) 乙腈、2-(5- 溴 -2- 噻吩甲酰) 乙腈、2-(2,5- 二甲基吡咯 -3- 甲酰基) 乙腈、1H- 苯并咪唑 -2- 基乙腈、1H- 苯并噻唑 -1- 基乙腈、2-(吡啶 -2- 基) 乙腈、2,6- 双(氰基甲基) 吡啶、2-(吡啶 -3- 甲酰基) 乙腈、8-canacetyl-7- 甲氧基 -4- 甲基香豆素、2-(喹啉 -2- 基) 乙腈、1,2,3,3- 四甲基 -3H- 吡啶鎓碘化物、1,2,3,3- 四甲基 -3H- 吡啶鎓甲磺酸盐、2,3- 二甲基苯并噻唑鎓碘化物、1,2- 二氢 -1,3- 二乙基 -4,6- 二甲基 -2- 氧代嘧啶鎓硫酸氢盐、1,2- 二氢 -1,3,4,6- 四甲基 -2- 硫代嘧啶鎓氯化物、1,2- 二氢 -1,3- 二乙基 -4- 甲基 -2- 硫代嘧啶鎓硫酸氢盐、1,2- 二氢 -1,3- 二丙基 -4- 甲基 -2- 硫代嘧啶鎓氯化物和

1,2-二氢-1,3-二丙基-4-甲基-2-硫代嘧啶-5-磺酸氢盐。

[0194] 此外,所用组分 (Oxo2b) 可以为至少一种包含至少一个伯或仲氨基和 / 或至少一个羟基的氧化染料前体。优选的合适代表在解释氧化染料前体时给出。然而,根据本发明优选组分 (Oxo2) 的化合物仅选自 CH- 酸性化合物。

[0195] 组分 (Oxo1) 和组分 (Oxo2) 的上述化合物,如果使用的话,在每种情况下优选以基于 100g 整个组合物为 0.03-65 毫摩尔,特别是 1-40 毫摩尔的量使用。

[0196] 包含至少一种如上所述式 I 化合物的毛发染色组合物特别优选还包含过氧化氢。特别优选用于将含角蛋白的纤维染色并任选同时亮化的这类组合物,所述组合物包含 0.5-15 重量%,优选 1-12.5 重量%,特别优选 2.5-10 重量%,特别是 3-6 重量%过氧化氢 (以 100% H₂O₂ 计算)。

[0197] 过氧化氢也可以以其在固体载体上的加成化合物的形式使用,优选使用过氧化氢本身。过氧化氢作为溶液或者以过氧化氢在无机或有机化合物上的固体加成化合物的形式使用,例如过硼酸钠、过碳酸钠、过碳酸镁、过碳酰胺钠 (sodium percarbamide)、聚乙烯基吡咯烷酮 nH₂O₂ (n 为大于 0 的正整数)、过氧化脲和过氧化三聚氰胺。

[0198] 非常特别优选过氧化氢水溶液。过氧化氢溶液的浓度一方面由法律规定,另一方面通过所需效果决定;优选使用 6-12% 水溶液。

[0199] 对于通过基质如毛发的亮化或漂白而改变颜色而言,除氧化剂外,化妆品组合物中还优选使用至少一种漂白增强剂。

[0200] 优选使用漂白增强剂以提高氧化剂,特别是过氧化氢的漂白作用。合适的漂白增强剂为:

[0201] (BV-i) 在过水解条件下产生脂族过羧酸和 / 或任选取代的过苯甲酸的化合物,和 / 或

[0202] (BV-ii) 碳酸盐和 / 或碳酸氢盐,和 / 或

[0203] (BV-iii) 有机碳酸盐,和 / 或

[0204] (BV-iv) 羧酸,和 / 或

[0205] (BV-v) 过氧化物。

[0206] 漂白增强剂优选为过氧化物,特别是无机过氧化物,漂白增强过氧化物不包括过氧化氢在其它组分上的任何加成产物,也不包括过氧化氢本身。另外,过氧化物的选择不受任何限制,优选的过氧化物为过二硫酸盐、过硫酸盐、过氧二磷酸盐 (特别是过二硫酸铵、过二硫酸钾、过二硫酸钠、过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠、过氧二磷酸钾) 和过氧化物 (例如过氧化钡和过氧化镁)。在这些过氧化物中 (也可组合使用),根据本发明优选过二硫酸盐,特别是过二硫酸铵。此处优选还包含 0.01-2 重量%至少一种固体过氧化物的用于角蛋白纤维染色并任选同时亮化的组合物,所述过氧化物选自铵、碱金属和碱土金属过硫酸盐、过一硫酸盐和过二硫酸盐,其中优选的组合物包含过二硫酸盐,其优选选自过二硫酸钠和 / 或过二硫酸钾和 / 或过二硫酸铵,且其中优选的组合物包含至少两种不同的过二硫酸盐。

[0207] 此外,特别优选过硫酸盐,特别是过硫酸钾、硫酸氢钾和硫酸钾的混合物,其称为 Caro 盐。

[0208] 漂白增强剂优选以 5-30 重量%的量,特别是以 8-20 重量%的量存在于本发明化

妆品组合物中,每种情况下基于即用组合物的重量。

[0209] 此外,证明有利的是着色剂和 / 或亮化组合物包含非离子源表面活性物质。

[0210] 此处优选具有 5.0 或更大的 HLB 值的表面活性物质。对于 HLB 值的定义,明确参考下列文献中的评述, Hugo Janistyn, Handbuch der Kos-metika und Riechstoffe[Handbook of Cosmetics and Fragrances], 第 III 卷: Die **Körperpflegemittel** [Body-Care Compositions], 第 2 版, Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg, 1973, 第 68-78 页和 Hugo Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfümerie und Kosmetik[Pocketbook of Modern Perfumery and Cosmetics], 第 4 版, Wissenschaftliche Verlags-gesellschaft m. b. H. Stuttgart, 1974, 第 466-474 页及其中引用的原稿。

[0211] 由于简单加工性,此处特别优选的非离子源表面活性物质为固体或液体形式市售的纯物质。就这点而言,纯度的定义不是指化学纯化合物。而是,特别是在天然产品的情况下,可使用例如具不同同系物的混合物,例如具有不同烷基链长的不同同系物的混合物,如在基于天然脂肪和油的产品得到的那些。而且在烷氧化产物的情况下,通常存在不同的烷氧化度的混合物。就这点而言,术语纯度而是指所选择的物质应优选不含溶剂、增量剂和其它伴随物质。

[0212] 作为其它组分,本发明组合物可包含基于整个组合物 0.5-10, 优选 1-5 重量%的量的至少一种铵化合物作为发用着色剂,所述铵化合物选自氯化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、硫酸铵和 / 或氨基甲酸铵。

[0213] 此外,本发明着色剂和 / 或亮化组合物可包含其它活性化合物、助剂和添加剂,例如

[0214] - 非离子聚合物,例如乙烯基吡咯烷酮 - 丙烯酸乙酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮 - 乙酸乙酯共聚物和聚硅氧烷,

[0215] - 阳离子聚合物,例如季铵化纤维素醚、含有季化基团的聚硅氧烷、二甲基二烯丙基氯化铵聚合物、丙烯酰胺 - 二甲基二烯丙基氯化铵共聚物、硫酸二甲酯 - 季铵化甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯 - 乙烯基吡咯烷酮共聚物、乙烯基吡咯烷酮 - 咪唑~~啉~~甲氯化物共聚物和季铵化聚乙烯醇,

[0216] - 两性离子和两性聚合物,例如丙烯酰胺氨基丙基三甲基氯化铵 - 丙烯酸酯共聚物和辛基丙烯酰胺 - 甲基丙烯酸甲酯 - 甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯 - 甲基丙烯酸 2- 羟基丙酯共聚物,

[0217] - 非离子聚合物,例如聚丙烯酸、交联聚丙烯酸、乙酸乙酯 - 巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮 - 丙烯酸乙酯共聚物、乙酸乙酯 - 马来酸丁酯 - 丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯基醚 - 马来酸酐共聚物和丙烯酸 - 丙烯酸乙酯 - N- 叔丁基丙烯酰胺三聚物,

[0218] - 增稠剂,例如琼脂、瓜尔胶、藻酸盐、黄原胶、阿拉伯胶、刺梧桐树胶、角豆树胶、亚麻子胶、右旋糖酐、纤维素衍生物,例如甲基纤维素、羟烷基纤维素和羧甲基纤维素、淀粉衍生物和衍生物,例如直链淀粉、支链淀粉和糊精,粘土,例如膨润土,或全合成水解胶体,例如聚乙烯醇,

[0219] - 结构剂,例如马来酸和乳酸,

[0220] - 毛发调理化合物,例如磷脂,例如大豆卵磷脂、蛋卵磷脂和脑磷脂,

- [0221] - 蛋白质水解产物,特别是弹性蛋白、骨胶原、角蛋白、乳蛋白质、大豆蛋白质和小麦蛋白质水解产物、其与脂肪酸的缩合产物和季铵化的蛋白质水解产物,
- [0222] - 芳香油、二甲基异山梨醇和环糊精,
- [0223] - 溶剂和增溶剂,例如乙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇、丙二醇、甘油和二甘醇,
- [0224] - 纤维结构改进活性化合物,特别是单糖、二糖和低聚糖,例如葡萄糖、半乳糖、果糖(fructose)、果糖(fruit sugar)和乳糖,
- [0225] - 季胺,例如甲基-1-烷基酰氨基乙基-2-烷基咪唑鎓硫酸甲酯盐,
- [0226] - 消泡剂,例如硅氧烷,
- [0227] - 用于将组合物着色的染料,
- [0228] - 去屑活性化合物,例如吡罗克酮乙醇胺(Piroctone Olamine)、吡硫锌(Zink Omadine)和氯咪巴唑(climbazole),
- [0229] - 光保护剂,特别是衍生二苯甲酮、肉桂酸衍生物和三嗪,
- [0230] - 用于调整 pH 的物质,例如常规酸,特别是食用酸和碱,
- [0231] - 活性化合物,例如泛醇、泛酸、尿囊素、吡咯烷酮羧酸及其盐,以及红没药醇,
- [0232] - 维生素、维生素原和维生素前体,特别是 A、B₃、B₅、B₆、C、E、F 和
- [0233] H 族的那些,
- [0234] - 植物提取物,例如如下植物的提取物:绿茶、橡树皮、荨麻、金缕梅、蛇麻草、春黄菊、牛蒡根、马尾、山楂、椴树花、杏仁、芦荟、云杉针叶、七叶树、檀香木、刺柏、椰子、芒果、杏树、酸柠檬、小麦、猕猴桃、甜瓜、橙子、葡萄柚、鼠尾草、迷迭香、桦木、锦葵、杜鹃花、野麝香草、西洋蓍草、麝香草、蜜蜂花、芒柄花、款冬、药属葵、分生组织、人参和姜根,
- [0235] - 胆甾醇,
- [0236] - 稠度改进剂,例如糖酯、多元醇酯或聚烷基醚,
- [0237] - 脂肪和蜡,例如鲸蜡、蜂蜡、褐煤蜡和石蜡、脂肪醇和脂肪酸酯,
- [0238] - 脂肪酸链烷醇酰胺,
- [0239] - 络合剂,例如 EDTA、NTA、 β -丙氨酸二乙酸和膦酸,
- [0240] - 溶胀和渗透物质,例如甘油、丙二醇单乙醚、碳酸盐/酯、碳酸氢盐酯、胍、脲以及伯、仲和叔磷酸酯,
- [0241] - 遮光剂,例如胶乳、苯乙烯-PVP 和苯乙烯-丙烯酰胺共聚物,
- [0242] - 珠光剂,例如乙 2 二醇单-和二硬脂酸酯和 PEG-3 二硬脂酸酯,
- [0243] - 颜料,
- [0244] - 过氧化氢和其它氧化剂的稳定剂,
- [0245] - 发泡剂,例如丙烷/丁烷混合物、N₂O、二甲醚、CO₂ 和空气,
- [0246] - 抗氧化剂。
- [0247] 上述活性化合物、助剂和添加剂也可存在于本发明制剂中,所述制剂包含至少一种式 I 化合物和适用于化妆品、药物、皮肤病制剂或家用制品的赋形剂,所述制剂例如用于皮肤染色或者制剂本身要着色。关于这类制剂的成分没有限制。
- [0248] 在优选实施方案中,所述至少一种具有作为优选定义或描述的取代基的式 I 化合物或者优选的单独化合物通常以 0.05-10 重量%的量,优选以 0.1-5 重量%的量,特别优选以 0.5-2 重量%的量用在本发明的用于皮肤或其它基质染色以及用于制剂本身的染色的

制剂中。本领域技术人员毫不困难地根据制剂的意欲功能相应地选择量。

[0249] 本发明式 I 化合物另外可用于家用制品,特别是透明包装的家用品的染色。家用制品包括例如洗碗组合物、清洁组合物和洗涤剂以及用于房间、汽车和盥洗室的空气清新剂。

[0250] 根据本发明,包含至少一种式 I 化合物的化妆品、皮肤病制剂、药物制剂或家用制品还可包含着色颜料,其中颜料的层结构不受限制。

[0251] 着色颜料应优选在使用 0.5-5 重量%时是肤色或带褐色的。相应颜料的选择是本领域技术人员熟悉的。

[0252] 除式 I 化合物和任选其它成分外,制剂包含在 UVA 区和 / 或 UVB 区和 / 或 IR 和 / 或 VIS 区中有效的其它有机 UV 过滤剂,所谓的亲水性或亲脂性防晒过滤剂(吸收剂)。这些物质可特别选自肉桂酸衍生物、水杨酸衍生物、樟脑衍生物、三嗪衍生物、 β, β -二苯基丙烯酸酯衍生物、对-氨基苯甲酸衍生物和聚合物过滤剂和硅氧烷过滤剂,其描述于申请 W0-93/04665 中。有机以及无机 UV 过滤剂的其它实例描述于专利申请 EP-A0487404 和 W02009/077356 中。所述 UV 过滤剂通常根据 INCI 命名法如下命名。

[0253] 特别适于组合的有:

[0254] 对氨基苯甲酸及其衍生物:PABA、PABA 乙酯、二羟基丙基 PABA 乙酯、二甲基 PABA 乙基己酯,例如以名称“Escalol1507”由 ISP 出售,PABA 甘油酯、PEG-25PABA,例如以名称“Uvinul P25”由 BASF 出售。

[0255] 水杨酸酯:以名称“Eusolex HMS”由 Merck 出售的胡莫柳酯(Homosalate、);例如以名称“Neo Heliopan oS”由 Symrise 出售的水杨酸乙基己酯,例如以名称“Dipsal”由 Scher 出售的二丙二醇水杨酸酯,例如以名称“Neo Heliopan TS”由 Symrise 出售的 TEA 水杨酸酯。

[0256] β, β -二苯基丙烯酸酯衍生物:例如以名称“**Eusolex**[®] OCR”由 Merck 出售,以名称“Uvinul N539”由 BASF 出售的奥克立林,例如以名称“Uvinul N35”由 BASF 出售的依托立林(Etocrylene)。

[0257] 二苯甲酮衍生物:例如以名称“Uvinul400”出售的二苯甲酮-1;例如以名称“Uvinul D50”出售的二苯甲酮-2;例如以名称“Uvinul M40”出售的二苯甲酮-3 或 Oxybenzone;例如以名称“Uvinul MS40”出售的二苯甲酮-4;例如以名称“Uvinul DS-49”由 BASF 出售的二苯甲酮-9,二苯甲酮-5,例如以名称“Helisorb11”由 Norquay 出售的二苯甲酮-6,例如以名称“Spectra-Sorb UV-24”由 American Cyanamid 出售的二苯甲酮-8,二苯甲酮-12,2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰)苯甲酸正己基酯或以名称**Eusolex**[®] 4360 由 Merck, Darmstadt 出售的 2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮。

[0258] 亚苄基樟脑衍生物:例如以名称“Mexoryl SD”由 Chimex 出售的 3-亚苄基樟脑,例如以名称“Eusolex6300”由 Merck 出售的 4-甲基亚苄基樟脑,例如以名称“Mexoryl SL”由 Chimex 出售的亚苄基樟脑磺酸,以名称“Mexoryl SO”由 Chimex 出售的樟脑苯扎铵甲基硫酸盐,例如以名称“Mexoryl SX”由 Chimex 出售的对苯二亚甲基二樟脑磺酸,例如以名称“Mexoryl SW”由 Chimex 出售的聚丙烯酰氨基甲基亚苄基樟脑。

[0259] 苯基苯并咪唑衍生物:例如以名称“Eusolex232”由 Merck 出售的苯基苯并咪唑磺酸,例如以名称“Neo Heliopan AP”由 Symrise 出售的苯基二苯并咪唑四磺酸二钠。

[0260] 苯基苯并三唑衍生物:例如以名称“Silatrizole”由 Rhodia Chimie 出售的甲酚曲唑三硅氧烷,例如以名称“MIXXIM BB/100”由 Fairmount Chemical 出售的固体形式的,或者例如以名称“Tinosorb M”由 Ciba Specialty Chemicals 出售的水分散体微粉化形式的亚甲基双(苯并三唑基)四甲基丁基苯酚。

[0261] 三嗪衍生物:例如以名称“Uvinul T150”由 BASF 出售的乙基己基三嗪酮,例如以名称“Uvasorb HEB”由 Sigma3V 出售的二乙基己基丁酰氨基三嗪酮,2,4,6-三(4'-氨基苯亚甲基丙二酸二异丁基酯)-s-三嗪或 2,4,6-三-(联苯)-1,3,5-三嗪。

[0262] 邻氨基苯甲酸衍生物:例如以名称“Neo Heliopan MA”由 Symrise 出售的邻氨基苯甲酸薄荷基酯。

[0263] 咪唑衍生物:二甲氧基亚苄基二氧代咪唑啉丙酸乙基己酯。

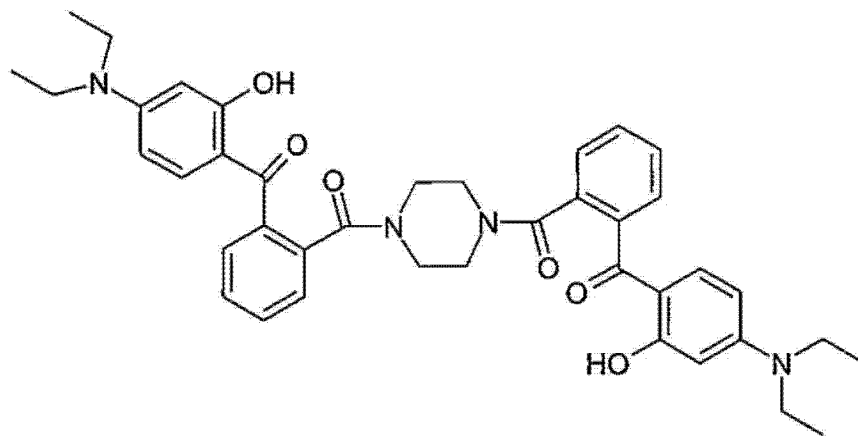
[0264] 苯亚甲基丙二酸酯衍生物:含有苯亚甲基丙二酸酯官能团的聚有机硅氧烷,例如以名称“Parsol SLX”由 Hoffmann LaRoche 出售的聚硅氧烷-15。

[0265] 4,4-二芳基丁二烯衍生物:1,1-二羧基(2,2'-二甲基丙基)-4,4-二苯基丁二烯。

[0266] 苯并咪唑衍生物:例如以名称 Uvasorb K2A 由 Sigma3V 出售的 2,4-双[5-(1-二甲基丙基)苯并咪唑-2-基(4-苯基)亚氨基]-6-(2-乙基己基)亚氨基-1,3,5-三嗪,以及包含它的混合物。

[0267] 哌嗪衍生物,例如化合物:

[0268]



[0269] 所列化合物应仅认为是实例。当然也可使用其它 UV 过滤剂。

[0270] 合适的有机 UV 保护物质可优选选自下列:水杨酸乙基己酯、苯基苯并咪唑磺酸、二苯甲酮-3、二苯甲酮-4、二苯甲酮-5、2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸正己基酯、4-甲基亚苄基樟脑、对苯二亚甲基二樟脑磺酸、苯基二苯并咪唑四磺酸二钠、亚甲基双(苯并三唑基)四甲基丁基苯酚、乙基己基三嗪酮、二乙基己基丁酰氨基三嗪酮、甲酚曲唑三硅氧烷、聚硅氧烷-15、1,1-二羧基(2,2'-二甲基丙基)-4,4-二苯基丁二烯、2,4-双[5-(1-二甲基丙基)苯并咪唑-2-基(4-苯基)亚氨基]-6-(2-乙基己基)亚氨基-1,3,5-三嗪及其混合物。

[0271] 这些有机 UV 过滤剂通常以 0.01-20 重量%,优选 1-10 重量%的量并入配制剂中。

[0272] 如果如上所述式 I 化合物用于保护皮肤和毛发以防光导致的光老化,则特别有利

的是与如上所述有机 UV 过滤剂或如上所述无机 UV 过滤剂组合。

[0273] 除式 I 化合物以及如果合适的话如上所述其它无机 UV 过滤剂外,制剂可包含其它无机 UV 过滤剂,所谓的粒状 UV 过滤剂。

[0274] 与粒状 UV 过滤剂的这些组合可作为粉末,也可作为如下类型的分散体或糊。

[0275] 此处优选来自下组:二氧化钛,例如涂覆的二氧化钛(例如 **Eusolex**[®] T-2000, **Eusolex**[®] T-AQUA、**Eusolex**[®] T-AVO、**Eusolex**[®] T-OLEO)、锌氧化物(例如 **Sachtotec**[®])、铁氧化物或以及铈氧化物和 / 或锆氧化物。

[0276] 此外,与颜料二氧化钛或氧化锌的组合也是可能的,其中这些颜料的粒度大于或等于 200nm,例如 **Hombitan**[®] FG 或 **Hombitan**[®] FF-Pharma。

[0277] 制剂可进一步优选包含通过常规方法后处理过的无机 UV 过滤剂,如例如 Cosmetics&Toiletries,1990 年 2 月,第 105 卷,第 53-64 页所述。这里可选择以下后处理组分中的一种或多种:氨基酸、蜂蜡、脂肪酸、脂肪酸醇、阴离子表面活性剂、卵磷脂、磷脂、脂肪酸的钠、钾、锌、铁或铝盐、聚乙烯、硅氧烷、蛋白质(特别是骨胶原或弹性蛋白)、链烷醇胺、二氧化硅、氧化铝,还有金属氧化物、磷酸盐,例如六偏磷酸钠,或甘油。

[0278] 这里优选使用的粒状 UV 过滤剂为:

[0279] - 未处理的二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品 Microtitanium Dioxide MT500B;来自 Degussa 的二氧化钛 P25,

[0280] - 用氧化铝和二氧化硅后处理的后处理微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT100SA”;或来自 Uniqema 的产品“Tioveil Fin”,

[0281] - 用氧化铝和 / 或硬脂酸铝 / 月桂酸铝后处理的后处理微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的 Microtitanium Dioxide MT100T、来自 Merck 的 Eusolex T-2000,

[0282] - 用氧化铁和 / 或硬脂酸铁后处理的后处理微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT100F”,

[0283] - 用二氧化硅、氧化铝和硅氧烷后处理的后处理微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT100SAS”,

[0284] - 用六偏磷酸钠后处理的微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT150W”。

[0285] 待用于所述组合的处理微粉化二氧化钛也可已用如下物质后处理:

[0286] - 辛基三甲氧基硅烷;例如来自 Degussa 的产品 Tego Sun T805,

[0287] - 二氧化硅,例如来自 DSM 的产品 Parsol T-X,

[0288] - 氧化铝和硬脂酸;例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan M160,

[0289] - 铝和甘油;例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan,

[0290] - 铝和硅油,例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan M262,

[0291] - 六偏磷酸钠和聚乙烯基吡咯烷酮,

[0292] - 聚二甲基硅氧烷,例如来自 Cardre 的产品 70250Cardre UF Ti02S13”,

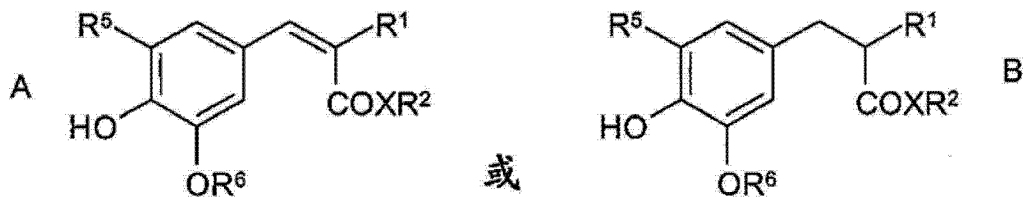
[0293] - 聚二甲基氢硅氧烷,例如来自 Color Techniques 的产品 Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic”。

- [0294] 此外,还有利的是与以下产品的组合:
- [0295] - 未处理的锌氧化物,例如来自 BASF(Sunsmart) 的产品 Z-Cote、来自 Elementis 的 Nanox,
- [0296] - 后处理的锌氧化物,例如以下产品:
- [0297] ○来自 Toshiba 的“Zinc Oxide CS-5”(用聚甲基氢硅氧烷后处理的 ZnO)
- [0298] ○来自 Nanophase Technologies 的 Nanogard Zinc Oxide FN
- [0299] ○来自 Shin-Etsu 的“SPD-Z1”(用硅氧烷接枝的丙烯酸聚合物后处理的 ZnO,分散于环二甲基硅氧烷中),
- [0300] ○来自 ISP 的“Escalol Z100”(分散于甲氧基肉桂酸乙基己酯/PVP-十六碳烯/聚二甲基硅氧烷共聚物混合物中的氧化铝后处理 ZnO)
- [0301] ○来自 Fuji Pigment 的“Fuji ZNO-SMS-10”(用二氧化硅和聚甲基硅倍半硅氧烷后处理的 ZnO)
- [0302] ○未处理氧化铈微颜料,例如名称为“Colloidal Cerium Oxide”,来自 Rhone Poulenc
- [0303] ○以名称 Nanogar 来自 Arnaud 的未处理和/或后处理铁氧化物。
- [0304] 例如,也可使用各种后处理和未经后处理的金属氧化物如二氧化钛和氧化铈的混合物,例如来自 Ikeda 的产品 Sunveil A。另外,也可与本发明 UV 保护剂组合使用氧化铝、二氧化硅和硅氧烷后处理二氧化钛的混合物、锌氧化物混合物,例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan M261。
- [0305] 这些无机 UV 过滤剂通常以 0.1-25 重量%,优选 2-10 重量%的量并入制剂中。
- [0306] 通过将所述具有 UV 过滤剂作用的化合物中的一种或多种组合,可使对抗 UV 辐射的有害作用的保护作用最佳化。
- [0307] 所有所述 UV 过滤剂也可以以胶囊化形式使用。特别地,有利的是使用胶囊化形式的有机 UV 过滤剂。因此,上述 UV 过滤剂中的一种或多种可优选为胶囊化形式。此处有利的是胶囊如此小以致它们不能用肉眼观察到。为实现上述效果,此外,需要胶囊足够稳定且不将包封的活性化合物(UV 过滤剂)释放到环境中,或者仅小程度地释放。
- [0308] 优选的制剂还可包含至少一种其它化妆品活性化合物,例如选自抗氧化剂、抗老化活性化合物、消脂活性化合物、日晒黑物质、皮肤亮化活性化合物或维生素。
- [0309] 此外,本发明染料可与 W02009/098139 中系统地列出的所有活性化合物和助剂组合。特别地,这些物质属于文中提到的用途范畴“保湿剂和润湿剂”、“脱皮剂”、“改进阻挡功能的试剂”、“去色素剂”、“抗氧化剂”、“皮肤松弛或皮肤放松试剂”、“抗糖化试剂”、“刺激真皮和/或表皮大分子合成和/或防止它们劣化的试剂”、“刺激成纤维细胞或角质形成细胞增殖和/或角质形成细胞分化的试剂”、“促进角质包膜熟化的试剂”、“NO-合酶抑制剂”、“外周型苯二氮杂环庚烯受体(PBR)拮抗剂”、“提高皮脂腺活性的试剂”、“刺激细胞的能量代谢的试剂”、“拉紧试剂”、“脂肪重构试剂”、“纤瘦剂”、“促进皮肤微循环的试剂”、“镇静剂或抗刺激剂”、“脂溢调节或抗脂溢试剂”、“收敛剂”、“结痂剂”、“抗炎药”、“抗痤疮药”。
- [0310] 如果制剂包含一种或多种抗氧化剂,则可改进制剂对抗氧化应力或自由基作用的保护作用,本领域技术人员能毫不困难地选择适当快或延时作用的抗氧化剂。
- [0311] 从专业文献中已知存在许多可用作抗氧化剂的已证明物质,例如氨基酸(例如

甘氨酸、组氨酸、酪氨酸、色氨酸)及其衍生物,咪唑(例如尿刊酸)及其衍生物,肽,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 α -胡萝卜素、 β -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),金硫葡萄糖,丙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、胱胺及其糖基、N-乙酰基、甲基、乙基、丙基、戊基、丁基和月桂基、棕榈酰基、油基、 γ -亚油基、胆甾醇基和甘油基酯)及其盐,硫代二丙酸二月桂基酯、硫代二丙酸二硬脂基酯、硫代二丙酸及其衍生物(酯、醚、肽、类脂、核苷酸、核苷和盐)和亚砷亚胺(sulfoximine)化合物(如丁基硫堇亚砷亚胺、高半胱氨酸亚砷亚胺、丁基硫堇砷、五硫堇亚砷亚胺、六硫堇亚砷亚胺、七硫堇亚砷亚胺),其为非常低耐受剂量(例如 pmol 至 μ mol/kg)的,以及(金属)螯合剂(例如 α -羟基脂肪酸、棕榈酸、植酸、乳铁传递蛋白)、 α -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(例如抗坏血酸棕榈酸酯、抗坏血酸磷酸镁、抗坏血酸乙酸酯)、生育酚和衍生物(例如乙酸维生素E)、维生素A和衍生物(例如棕榈酸维生素A)和安息香树脂的苯甲酸松柏酯、芸香亭酸及其衍生物、 α -糖基芸香苷、阿魏酸、亚糠基葡萄糖醇、肌肽、丁基羟基甲苯、丁基羟基茴香醚、去甲二氢愈创木酸、三羟基苯丁酮、槲皮素、尿酸及其衍生物、甘露糖及其衍生物、锌及其衍生物(例如ZnO、ZnSO₄)、硒及其衍生物(例如硒代蛋氨酸)、芪及其衍生物(例如氧化芪、氧化反式芪)。

[0312] 合适的抗氧化剂还有式A或B的化合物:

[0313]



[0314] 其中:

[0315] R¹ 可选自 -C(O)CH₃、-CO₂R³、-C(O)NH₂ 和 -C(O)N(R⁴)₂,

[0316] x 表示 0 或 NH,

[0317] R² 表示具有 1-30 个碳原子的线性或支化烷基,

[0318] R³ 表示具有 1-20 个碳原子的线性或支化烷基,

[0319] R⁴ 每种情况下相互独立地表示 H 或者具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基,

[0320] R⁵ 表示 H 或者具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基或者具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷氧基,且

[0321] R⁶ 表示具有 1-8 个碳原子的线性或支化烷基,

[0322] 优选 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基亚苄基)丙二酸和/或 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)丙二酸的衍生物,特别优选 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基亚苄基)丙二酸双(2-乙基己基)酯(例如 **Oxynex**[®] ST Liquid) 和/或 2-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)-丙二酸双(2-乙基己基)酯(例如 **RonaCare**[®] AP)。

[0323] 此外,与 2-(4-羟基-3-甲氧基亚苄基)丙二酸双异丙基酯或 2-(4-羟基-3-甲氧基苄基)丙二酸双异丙基酯(亚香兰基丙二酸氢化二异丙基酯(hydrogenated

diisopropyl vanilidene malonate)) 的组合是优选的。类似情况适用于相应的双乙基酯。
[0324] 抗氧化剂的混合物同样适用于本发明化妆品制剂中。已知的市售混合物例如为包含如下组分作为活性成分的混合物：卵磷脂、L-(+)-抗坏血酸棕榈酸酯和柠檬酸，天然生育酚、L-(+)-抗坏血酸棕榈酸酯、L-(+)-抗坏血酸和柠檬酸（例如 **Oxyhex**[®] K LIQUID），来自天然来源的生育酚提取物、L-(+)-抗坏血酸棕榈酸酯、L-(+)-抗坏血酸和柠檬酸（例如 **Oxyhex**[®] L LIQUID），DL- α -生育酚、L-(+)-抗坏血酸棕榈酸酯、柠檬酸和卵磷脂（例如 **Oxyhex**[®] LM）或丁基羟基甲苯（BHT）、L-(+)-抗坏血酸棕榈酸酯和柠檬酸（例如 **Oxyhex**[®] 2004）。这类抗氧化剂与本发明化合物通常以 1000 : 1-1 : 1000 的重量百分比比例，优选以 100 : 1-1 : 100 的重量百分比比例用于这类组合物中。

[0325] 在可根据本发明使用的酚类中，多酚，其中一些为天然存在的多酚，对在药物、化妆品或营养领域中的应用而言特别重要。例如，主要称为植物染料的类黄酮或生物类黄酮通常具有抗氧化剂潜力。单-和二羟基黄酮的取代模式的作用描述于 K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I. M. C. M. Rietjens ;Current Topics in Biophysics2000, 24(2), 101-108 中，其中观察到含有与酮官能相邻的 OH 基团或者在 3' 4' - 或 6,7- 或 7,8- 位的 OH 基团的二羟基黄酮具有抗氧化性能，而其它单-和二羟基黄酮在一些情况下不具有抗氧化性能。

[0326] 槲皮素 (cyanidanol, cyanidenolon1522、槲黄素、槲皮黄素 (sophoretin)、ericin、3,3', 4', 5,7- 五羟基黄酮) 经常作为特别有效的抗氧化剂被提及（例如 C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, Trends in Plant Science1997, 2(4), 152-159）。K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A. E. M. F. Soffers 和 I. M. C. M. Rietjens (Free Radical Biology&Medicine2001, 31(7), 869-881 研究了羟基黄酮的抗氧化剂作用的 pH 依赖性。在研究的结构中，槲皮素在整个 pH 范围内显示出最高的活性。

[0327] 合适抗老化活性化合物，特别是用于护肤制剂的合适抗老化活性化合物，优选为所谓的相容性溶质。这些为植物或微生物的渗透调节中涉及到的且可从这些有机体中分离的物质。这里上位术语“相容性溶质”还包括德国专利申请 DE-A-10133202 中所述的渗透物。合适的渗透物例如为多元醇、甲胺化合物和氨基酸及其相应的前体。在德国专利申请 DE-A-10133202 的范围内，渗透物特别意指选自如下的物质：多元醇，例如肌醇、甘露醇或山梨糖醇，和 / 或以下提到的渗透活性物质中的一种或多种：牛磺酸、胆碱、甜菜碱、磷酸胆碱、甘油磷酸胆碱、谷氨酰胺、甘氨酸、 α -丙氨酸、谷氨酸盐、天冬氨酸盐、脯氨酸和牛磺酸。这些物质的前体例如为葡萄糖、葡萄糖聚合物、磷脂酰胆碱、磷脂酰肌醇、无机磷酸盐、蛋白质、肽和聚氨基酸。前体例如为通过代谢步骤转化成渗透物的化合物。

[0328] 根据本发明优选使用的相容性溶质为选自如下的物质：嘧啶羧酸（例如 ectoin 和羟基 ectoin）、脯氨酸、甜菜碱、谷氨酰胺、环状二磷酸甘油、N-乙酰鸟氨酸、三甲基胺 N-氧化物二肌醇磷酸盐 (DIP)、环 2,3-二磷酸甘油 (cDPG)、1,1-二甘油磷酸酯 (DGP)、 β -甘露糖基甘油酯 (firoin)、 β -甘露糖基甘油酰胺 (firoin-A) 或 / 和二甘露糖基二肌醇磷酸酯 (DMIP) 或这些化合物的旋光异构体、衍生物，例如酸、盐或酯，或它们的组合。

[0329] 在嘧啶羧酸中,在此处应特别提到 ectoin((S)-1,4,5,6-四氢-2-甲基-4-嘧啶甲酸)和羟基 ectoin((S,S)-1,4,5,6-四氢-5-羟基-2-甲基-4-嘧啶甲酸)及其衍生物。

[0330] 此外,本发明制剂可包含至少一种自晒黑剂作为其它成分。

[0331] 可使用的有利的自晒黑剂尤其为:1,3-二羟基丙酮、甘油醛、羟甲基乙二醛、 γ -二醛、赤藓酮糖、6-醛D-果糖、水合茛三酮、5-羟基-1,4-萘醌(胡桃酮)或2-羟基-1,4-萘醌(指甲草醌)。非常特别优选的是1,3-二羟基丙酮、赤藓酮糖或它们的组合。

[0332] 具有自晒黑剂性能的制剂,特别是包含二羟基丙酮的那些在应用于人皮肤上时倾向于恶臭,这被认为是二羟基丙酮本身的降解产物或者副反应的产物所导致的且被一些使用者认为是不愉悦的。发现在使用甲醛清除剂和/或类黄酮时防止了这些恶臭。因此,包含至少一种自晒黑剂的本发明制剂还可优选包含甲醛清除剂以及任选类黄酮以改善气味。

[0333] 甲醛清除剂优选选自碱金属、碱土金属或铵焦亚硫酸氢盐。特别优选包含组合的DHA Plus(DHA、焦亚硫酸钠和硬脂酸镁的混合物)的制剂。

[0334] DHA Plus 为用于遮蔽、消除或中和甲醛的包含焦亚硫酸钠的产品混合物,焦亚硫酸钠与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 或INCI名焦亚硫酸钠是同义的。在最终配制剂中加入焦亚硫酸钠导致不愉悦气味的显著降低或抑制。DHA Plus 由Merck, Darmstadt 出售。

[0335] 任选存在于制剂中的类黄酮还充当自晒黑剂或自晒黑物质的稳定剂和/或降低或防止或改善储存相关的恶臭,所述恶臭还可能由存在的添加剂或助剂产生。

[0336] 类黄酮优选包含通过醚化或酯化封端的一个或多个酚羟基。例如,羟乙基取代的类黄酮,例如优选曲克芦丁(troxerutin)、三羟乙基槲皮素(troxequercetin)、三羟乙基异槲皮素(troxaisoquercetin)或三羟乙基毛地黄黄酮(troxeluteolin),和类黄酮硫酸盐或类黄酮磷酸盐(例如优选芸香苷硫酸盐)这里已被证明是特别合适的类黄酮。在本发明用途的范围内,特别优选芸香苷硫酸盐和曲克芦丁(troxerutin)。非常特别优选使用曲克芦丁。

[0337] 优选的类黄酮具有非正电性黄烷骨架。认为这些类黄酮络合金属离子,例如 Fe^{2+} / Cu^{2+} 因此防止或减少了芳香剂或化合物中的自动氧化过程,所述芳香剂和化合物的降解产生了恶臭。

[0338] 特别优选除式I化合物外还包含DHA Rapid和/或焦亚硫酸钠的制剂。DHA Rapid 为来自Merck, Darmstadt 的包含二羟基丙酮和曲克芦丁的产品混合物。

[0339] 包含甲醛清除剂和任选类黄酮以改善在皮肤上的气味的相应预混合物和制剂描述于申请号DE102007013368.7的德国专利申请中,其中关于这一方面的内容明确地也属于本申请的公开内容。

[0340] 本发明式I化合物与自晒黑物质的组合是特别优选的,以改善自晒黑剂可实现的颜色效果,例如通过提高颜色图像中的红色部分来降低黄色印象。另外,本发明式I化合物可降低对自晒黑剂已知的恶臭问题并稳定自晒黑剂。

[0341] 制剂还可包含一种或多种其它皮肤亮活化性化合物或同义地去色素活性化合物。皮肤亮活化性化合物原则上可以为本领域技术人员已知的所有活性化合物。具有皮肤亮活化活性的化合物的实例为氢醌、曲酸、熊果苷、芦荟或rucinol。这类制剂例如能够降低亮与暗区域之间的皮肤对比度。皮肤因此显现出更均匀地着色。

[0342] 制剂还可包含抗老化活性化合物,因此通过本发明式 I 化合物支持主要视觉抗老化效果(保护以防光老化)。该可见抗老化效果基于可实现的均匀皮肤着色。合适的抗老化活性化合物例如为以商品名 **RonaCare**[®] Luremine 出售的 Merck- 商品 5,7-二羟基-2-甲基色酮,或者产品 **Ronacare**[®] Isoquercetin、**Ronacare**[®] Tilirosid 或 **Ronacare**[®] Cyclopeptide5。

[0343] 待使用的制剂可包含维生素作为其它成分。优选选自如下的维生素和维生素衍生物:维生素 A、维生素 A 丙酸酯、维生素 A 棕榈酸酯、维生素 A 乙酸酯、视黄醇、维生素 B、氯化硫胺素氢氯化物(维生素 B₁)、核黄素(维生素 B₂)、烟酰胺、维生素 C(抗坏血酸)、维生素 D、麦角钙化甾醇(维生素 D₂)、维生素 E、DL- α -生育酚、生育酚 E 乙酸酯、生育酚琥珀酸氢酯、维生素 K₁、七叶苷(维生素 P 活性化合物)、硫胺素(维生素 B₁)、烟酸(烟碱酸)、吡哆醇、吡哆醛、吡哆胺、(维生素 B₆)、泛酸、生物素、叶酸和钴胺素(维生素 B₁₂),特别优选维生素 A 棕榈酸酯、维生素 C 及其衍生物、DL- α -生育酚、生育酚 E 乙酸酯、烟酸、泛酸和生物素。在化妆品应用的情况下,维生素通常以基于总重量 0.01-5.0 重量%随着含类黄酮的预混合物或制剂一起加入。营养生理应用根据相应建议的维生素要求。

[0344] 所述维生素 A 类同时也是有效的消脂活性化合物。同样已知的消脂活性化合物为咖啡因。

[0345] 制剂的所述组分可以以通常的方式借助本领域技术人员已知的技术并入。

[0346] 合适的制剂为用于外部应用的那些,例如可作为霜或乳(O/W、W/O、O/W/O、W/O/W)、作为液剂或乳液、以油-醇、油-水或水-醇凝胶或溶液的形式喷到肤上。它们可以为固体棒的形式或配制成气溶胶。适于内部应用的给药形式例如为胶囊、糖衣丸、粉末、片剂溶液或溶液。

[0347] 可提到的待用制剂的应用形式的实例为:溶液、悬浮液、乳液、PIT 乳液、糊、软膏、凝胶、乳、液剂、粉末、皂、含表面活性剂的清洁制剂、油、气溶胶和喷剂。

[0348] 优选的助剂来源于防腐剂、稳定剂、增溶剂、着色剂、气味改进剂。

[0349] 软膏、糊、霜和凝胶可包含适于局部应用的常规赋形剂,例如动物和植物脂肪、蜡、石蜡、淀粉、黄耆胶、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。

[0350] 粉末和喷剂可包含常规赋形剂,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。喷剂还可包含常规易挥发物、液化推进剂如氯氟烃、丙烷/丁烷或二甲醚。也可有利地使用压缩空气。

[0351] 溶液和乳液可包含常规赋形剂,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、苯醇、苯甲酸苄酯、丙二醇、1,3-丁二醇,特别是棉子油、花生油、小麦胚芽油、橄榄油、蓖麻油和芝麻油、甘油脂肪酸酯、聚乙二醇和脱水山梨糖醇的脂肪酸酯,或这些物质的混合物。

[0352] 优选的增溶剂通常为 2-异丙基-5-甲基环己烷羧基-D-丙氨酸甲酯。

[0353] 悬浮液可包含常规赋形剂,例如液体稀释剂,例如水、乙醇或丙二醇、悬浮介质如乙氧基化异硬脂醇、聚氧化乙烯山梨糖醇酯和聚氧化乙烯脱水山梨糖醇酯、微晶纤维、偏氢氧化铝(aluminium metahydroxide)、膨润土、琼脂和黄耆胶,或这些物质的混合物。

[0354] 皂可包含常规赋形剂,例如脂肪酸的碱金属盐、脂肪酸单酯的盐、脂肪酸蛋白质水解产物、异硫代硫酸盐、羊毛脂、脂肪醇、植物油、植物提取物、甘油、糖,或这些物质的混合物。

[0355] 含表面活性剂的清洁产品可包含常规赋形剂,例如如下物质的盐:脂肪醇硫酸酯、脂肪醇醚硫酸酯、磺基琥珀酸单酯、脂肪酸蛋白质水解产物、异硫代硫酸酯、咪唑~~衍~~生物、牛磺酸甲酯、肌氨酸酯、脂肪酸酰胺醚硫酸酯、烷基-酰氨基甜菜碱、脂肪醇、脂肪酸甘油酯、脂肪酸二乙醇酰胺、植物和合成油、羊毛脂衍生物、乙氧基化甘油脂肪酸酯,或这些物质的混合物。

[0356] 面部和身体油可包含常规赋形剂,例如合成油,例如脂肪酸酯、脂肪醇、硅油,天然油,例如植物油和含油植物提取物、石蜡油、羊毛脂油,或这些物质的混合物。

[0357] 其它典型化妆品应用形式还有唇膏、护唇膏、化妆粉、化妆乳和化妆蜡,以及防晒、晒前和晒后制剂。

[0358] 优选的制剂形式还特别包括乳液。

[0359] 乳液是有利的且例如包含所述脂肪、油、蜡和其它脂肪物质,以及水和乳化剂,如通常用于这类制剂的那些。

[0360] 类脂相可有利地选自以下物质:

[0361] - 矿物油、矿物蜡,

[0362] - 油,例如辛酸或辛酸的甘油三酯,还有天然油,例如蓖麻油;

[0363] - 脂肪、蜡和其它天然和合成脂肪物质,优选脂肪酸与具有低碳数的醇,例如与异丙醇、丙二醇或甘油的酯,或者脂肪醇与具有低碳数的链烷酸或与脂肪酸的酯;

[0364] - 硅油,例如二甲基聚硅氧烷、二乙基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷,以及它们的混合形式。

[0365] 就本发明而言,乳液、油凝胶或水分散体或脂分散体的油相有利地选自具有 3-30 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷羧酸和具有 3-30 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化醇的酯,芳族羧酸和具有 3-30 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化醇的酯。这类酯油则可有利地选自肉豆蔻酸异丙酯、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、硬脂酸异壬酯、异壬酸异壬酯、棕榈酸 2-乙基己酯、月桂酸 2-乙基己酯、硬脂酸 2-己基癸酯、棕榈酸 2-辛基十二烷基酯、油酸油酯、芥酸油酯、瓢儿菜醇油酸酯、瓢儿菜醇芥酸酯,以及这类酯的合成、半合成和天然混合物,例如霍霍巴油。

[0366] 本发明混合物可优选包含助剂,例如化妆油(例如辛酸 / 癸酸甘油三酯、苯甲酸 C12-15 烷基酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸芳基烷基酯,例如苯甲酸苯乙基酯(X-Tend226),或者 Cosmacol 商标的油组分,例如酒石酸二肉豆蔻酯、柠檬酸三 C14-C15 烷基酯、乳酸 C12-C13 烷基酯、水杨酸十三烷基酯、辛酸 C12-C13 烷基酯、苹果酸 C12-C13 烷基酯、柠檬酸 C12-C13 烷基酯、酒石酸 C12-C13 烷基酯),或极性质子助剂(例如丙二醇、甘油、异丙醇、乙醇)或所谓的增溶剂(例如丁基邻苯二甲酰亚胺、异丙基邻苯二甲酰亚胺、二甲基异山梨醇)。

[0367] 此外,油相可有利地选自支化和非支化烃和烃蜡、硅油、二烷基醚,饱和或不饱和、支化或非支化醇,和脂肪酸甘油三酯,尤其是具有 8-24 个,特别是 12-18 个碳原子的链长的

饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷羧酸的甘油三酯。脂肪酸甘油三酯可例如有利地选自合成、半合成和天然油,例如橄榄油、葵花油、大豆油、花生油、菜子油、杏仁油、棕榈油、椰子油、棕榈仁油等。

[0368] 对本发明而言,也可有利地使用这类油和蜡组分的任何所需混合物。还可有利地使用蜡如棕榈酸鲸蜡酯作为油相的唯一类脂组分。

[0369] 待用制剂的水相任选有利地包含醇、二醇或具有低碳数的多元醇,及其醚,优选乙醇、异丙醇、丙二醇、甘油、乙二醇、乙二醇单乙基或单丁基醚、丙二醇单甲基、单乙基或单丁基醚、二甘醇单甲基或单乙基醚和类似物,还有具有低碳数的醇,例如乙醇、异丙醇、1,2-丙二醇、甘油;以及特别是一种或多种增稠剂,所述增稠剂可有利地选自二氧化硅、硅酸铝、多糖或其衍生物,例如透明质酸、黄原胶、羟丙基甲基纤维素,特别有利地选自聚丙烯酸酯,优选来自所谓 Carbopols 类的聚丙烯酸酯,例如 Carbopol 品级 980、981、1382、2984、5984,每种情况下所述组分单独或组合。

[0370] 特别地,使用上述溶剂的混合物。在醇溶剂的情况下,水可以为另外的组分。

[0371] 乳液是有利的且包含例如所述脂肪、油、蜡和其它脂肪物质,以及水和乳化剂,如通常用于这类配制剂的那些。

[0372] 在优选实施方案中,待用制剂包含亲水性表面活性剂。亲水性表面活性剂优选选自烷基葡糖苷、酰基乳酸酯、甜菜碱和椰子两性乙酸盐。

[0373] 同样有利的是使用天然或合成原料和助剂或混合物,它们的特征在于有效含量的根据本发明所用的活性化合物,例如 **Plantaren**[®] 1200 (Henkel KGaA)、**Oramix**[®] NS10 (Seppic)。

[0374] 化妆品和皮肤病制剂可以以各种形式存在。因此,它们可以为例如溶液、无水制剂、油包水 (W/O) 型或水包油 (O/W) 型乳液或微乳液、例如水包油包水 (W/O/W) 型多重乳液、凝胶、固体棒、软膏或气溶胶。还有利地以胶囊化形式施以 ectoins,例如在骨胶原基质和其它常规胶囊化材料中,例如作为纤维素胶囊化、在明胶、蜡基质中或类脂胶囊化地。特别地,如 DE-A-4308282 中所述的蜡基质证明是有利的。优选乳液。特别优选 O/W 乳液。乳液、W/O 乳液和 O/W 乳液可以以常规方式得到。

[0375] 可使用的乳化剂例如为已知的 W/O 和 O/W 乳化剂。有利的是在优选的 O/W 乳液中使用另外的常规助乳化剂。

[0376] 所选择的助乳化剂有利地例如为 O/W 乳化剂,其主要来自具有 11-16 的 HLB 值,非常特别有利地具有 14.5-15.5 的 HLB 值的物质,条件是 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', 或者如果存在异烷基衍生物,这类乳化剂的优选 HLB 值也可以更低或更高。

[0377] 有利的是由乙氧基化硬脂醇、鲸蜡醇、鲸蜡基硬脂醇 (鲸蜡硬脂醇) 选择脂肪醇乙氧基化物。

[0378] 此外有利的是由下组选择脂肪酸乙氧基化物: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。

[0379] 可有利地使用的乙氧基化烷基醚羧酸或其盐为月桂醇聚醚-11 羧酸钠。可有利地使用的烷基醚硫酸盐为月桂醇聚醚-14 硫酸钠。可有利地使用的乙氧基化胆甾醇衍生物为聚乙二醇 (30) 胆甾醇醚。聚乙二醇 (25) 大豆甾醇也证明是成功的。可有利地使用的乙氧基化甘油三酯为聚乙二醇 (60) 月见草甘油酯。

[0380] 此外,有利的是聚乙二醇甘油脂肪酸酯选自聚乙二醇 (20) 甘油月桂酸酯、聚乙二醇 (21) 甘油月桂酸酯、聚乙二醇 (22) 甘油月桂酸酯、聚乙二醇 (23) 甘油月桂酸酯、聚乙二醇 (6) 甘油癸酸 / 辛酸酯、聚乙二醇 (20) 甘油油酸酯、聚乙二醇 (20) 甘油异硬脂酸酯、聚乙二醇 (18) 甘油油酸酯 (椰油酸酯)。

[0381] 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。

[0382] 以下可用作任选 W/O 乳化剂,但是是根据本发明可能有利的乳化剂:具有 8-30 个碳原子的脂肪醇,具有 8-24,特别是 12-18 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷羧酸的单甘油酯,具有 8-24,特别是 12-18 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷羧酸的双甘油酯,具有 8-24,特别是 12-18 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化醇的单甘油醚,具有 8-24,特别是 12-18 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化醇的二甘油醚,具有 8-24,特别是 12-18 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷羧酸的丙二醇酯,和具有 8-24,特别是 12-18 个碳原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷羧酸的脱水山梨糖醇酯。

[0383] 特别有利的 W/O 乳化剂为甘油单硬脂酸酯、甘油单异硬脂酸酯、甘油单肉桂酸酯、甘油单油酸酯、双甘油单硬脂酸酯、双甘油单异硬脂酸酯、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、鲸蜡醇、硬脂醇、花生醇、山萘醇、异山萘醇、鲨油醇、鲛肝醇、聚乙二醇 (2) 硬脂基醚 (硬脂醇聚醚-2)、甘油单月桂酸酯、甘油 monocaprylate、甘油单辛酸酯或 PEG-30 二聚羟基硬脂酸酯。

[0384] 制剂可包含常用于这类制剂中的化妆品助剂,例如增稠剂、软化剂、保湿剂、表面活性剂、乳化剂、防腐剂、消泡剂、香料、蜡、羊毛脂、推进剂、染料和 / 或颜料,和常用于化妆品中的其它成分。

[0385] 所用分散剂或增溶剂可以为油、蜡或其它脂肪物质、低级单醇或低级多元醇或其混合物。特别优选的单醇或多元醇包括乙醇、异丙醇、丙二醇、甘油和山梨糖醇。

[0386] 本发明的优选实施方案为防护霜或乳形式的乳液,包含例如脂肪醇、脂肪酸、脂肪酸酯,特别是脂肪酸的甘油三酯,羊毛脂,天然和合成油或蜡以及在水的存在下的乳化剂。

[0387] 其它优选实施方案是基于天然或合成油和蜡、羊毛脂、脂肪酸酯,特别是脂肪酸的甘油三酯的含油液剂,或者基于低级醇如乙醇或甘油,如丙二醇和 / 或多元醇如甘油,以及

油、蜡和脂肪酸酯如脂肪酸的甘油三酯的油醇液剂。

[0388] 制剂也可以为包含一种或多种低级醇或多元醇如乙醇、丙二醇或甘油和增稠剂如硅藻土的醇凝胶形式。油醇凝胶还包含天然或合成油或蜡。

[0389] 固体棒由天然或合成蜡和油、脂肪醇、脂肪酸、脂肪酸酯、羊毛脂和其它脂肪物质组成。

[0390] 如果制剂配制成气溶胶,则通常使用常规推进剂,例如链烷烃、氟烷烃和氯氟烷烃,优选链烷烃。

[0391] 如上所述式 I 化合物为荧光发射体,因此同样可用于电子器件中。

[0392] 因此,本发明还涉及包含至少一种如上所述式 I 化合物的电子器件。

[0393] 此处,电子器件意指包含至少一个含有至少一种有机化合物的层的器件。然而,此处的组份还可包含无机材料,或者还包含完全由无机材料构成的层。

[0394] 电子器件优选选自有机电致发光器件 (OLED)、有机集成电路 (O-IC)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机光检测器、有机光感受器、有机场淬灭 (field-quench) 器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-激光器)、有机等离子体振子发射器件 (D. M. Koller 等人, Nature Photonics 2008, 1-4) 和电子摄影器件,优选有机电致发光器件 (OLED) 或有机发光电化学电池 (OLEC)。

[0395] 有机电致发光器件包含阴极、阳极和至少一层发射层。除这些层外,它还可包含其它层,例如每种情况下一层或多层空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层和 / 或电荷生成层。在两层发射层之间还可引入具有例如激子阻挡功能的夹层。然而,应当指出这些层各自并非必须存在。可能的层结构例如如下:阴极 / EML / 夹层 / 缓冲层 / 阳极,其中 EML 代表发射层。此处,有机电致发光器件可包含一层发射层,或者它可包含多层发射层。如果存在多层发射层,这些优选总计具有 380-750nm 的多个发射最大值,导致整体上发白光,即能够发荧光或发磷光的各种发射化合物用于发射层。特别优选三层体系,其中三层显示蓝色、绿色和橙色或红色发射 (对于基础结构,参见例如 W02005/011013)。此外,光学耦合输出层可已应用于电极中的一个或两个。

[0396] 可与本发明式 I 化合物组合用于该具体应用的其它有机功能材料例如主体材料、基体材料、电子传输材料 (ETM)、电子注入材料 (EIM)、空穴传输材料 (HTM)、空穴注入材料 (HIM)、电子阻挡材料 (EBM)、空穴阻挡材料 (HBM)、激子阻挡材料 (ExBM) 和 / 或发射体。

[0397] 因此,本发明还涉及包含一种或多种如上所述式 I 化合物和至少一种其它有机功能材料的配制剂或者以及组合物,所述其它有机功能材料选自主体材料、基体材料、电子传输材料、电子注入材料、空穴传输材料、空穴注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、激子阻挡材料和 / 或发射体。

[0398] 在本发明的优选实施方案中,在式 I 化合物用于电子器件中的情况下,所述至少一种式 I 化合物用于发射层中,优选以与至少一种其它化合物的混合物使用。优选混合物中的式 I 化合物为发射化合物 (掺杂剂)。优选的主体材料为发射比式 I 化合物更短的波长或者根本不发射的有机化合物。

[0399] 因此,本发明还涉及如上所述有机电致发光器件,其特征在于所述至少一种如上所述式 I 化合物用作荧光发射体。

[0400] 发射层的混合物中式 I 化合物的比例为 0.1-99.0 重量%，优选 0.5-50.0 重量%，特别优选 1.0-20.0 重量%，特别是 1.0-10.0 重量%。因此，层中主体材料的比例为 1.0-99.9 重量%，优选 50.0-99.5 重量%，特别优选 80.0-99.0 重量%，特别是 90.0-99.0 重量%。

[0401] 合适的主体材料为各类物质，优选的主体材料选自低聚亚芳烃（例如根据 EP676461 的 2,2',7,7' 四苯基螺二芴，或二萘基蒽），特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳烃，低聚亚芳烃亚乙烯（例如根据 EP676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi），多足金属络合物（例如根据 W004/081017），空穴传导材料（例如根据 W004/058911），电子传导化合物，特别是酮、氧化膦、亚砷等（例如根据 W005/084081 或 W005/084082），阻转异构体（例如根据未公开的申请 EP04026402.0）或硼酸衍生物（例如根据未公开的申请 EP05009643.7）。特别优选的主体材料选自含有萘、蒽和 / 或芘的低聚亚芳烃，或这些化合物的阻转异构体，低聚亚芳烃亚乙烯、酮、氧化膦和亚砷。非常特别优选的主体材料选自含有蒽和 / 或芘的低聚亚芳烃，或这些化合物的阻转异构体，氧化膦和亚砷。

[0402] 可与本发明式 I 化合物组合使用的特别合适的基体材料为芳族酮、芳族氧化膦或芳族亚砷或砷，例如根据 W02004/013080、W02004/093207、W02006/005627 或 W02010/006680，三芳基胺，咪唑衍生物，例如 CBP(N,N-双咪唑基联苯)，或者 W02005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527 或 W02008/086851 中公开的咪唑衍生物，吡啶并咪唑衍生物、例如根据 W02007/063754 或 W02008/056746，氮杂咪唑衍生物，例如根据 EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160，双极性基体材料，例如根据 W02007/137725，硅烷，例如根据 W02005/111172，氧杂硼杂环戊二烯或硼酸酯，例如根据 W02006/117052，三嗪衍生物，例如根据 W02010/015306、W02007/063754 或 W02008/056746，锌络合物，例如根据 EP652273 或 W02009/062578，二氮杂硅杂环戊二烯或四氮杂硅杂环戊二烯衍生物，例如根据未公开的申请 DE102008056688.8，二氮磷杂环戊二烯衍生物，例如根据未公开的申请 DE102009022858.6，茚并咪唑衍生物，例如根据未公开的申请 DE102009023155.2 和 DE102009031021.5。

[0403] 合适的磷光化合物（三重态发射体）特别是在合适的激发时发射例如可见区和 / 或紫外区和 / 或红外区的光或辐射且另外含有至少一个原子序数大于 20，优选大于 38 且小于 84，特别优选大于 56 且小于 80 的原子的化合物。所用磷光发射体优选为含有铜、钼、钨、铈、钕、钐、铽、铪、铂、银、金或铱的化合物，特别是含有铈或铂的化合物。

[0404] 上述发射体的实例显示于申请 W000/70655、W02001/41512、W02002/02714、W02002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W02005/033244、W02005/019373 和 US2005/0258742 中。通常，使用根据现有技术用于磷光 OLED 且为有机电致发光领域的技术人员已知的所有磷光络合物是合适的，且本领域技术人员能够使用其它磷光络合物而无需创造性劳动。

[0405] 磷光金属络合物优选包含 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 或 Re。用于磷光金属络合物的优选配体为 2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物或 2-苯基喹啉衍生物。对于蓝色，所有这些化合物可例如被氟、氰基和 / 或三氟甲基取代基取代。辅助配体优选为乙酰丙酮合物或吡啶甲酸。

[0406] 特别合适的有 Pt 或 Pd 与四齿配体的络合物 (US2007/0087219)、具有放大环体系

的 Pt- 卟啉络合物 (US2009/0061681A1) 和 Ir 络合物, 例如 2,3,7,8,12,13,17,18- 八乙基 -21H,23H- 卟啉 -Pt(II)、四苯基 -Pt(II) 四苯并卟啉 (US2009/0061681)、顺 - 双 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'})Pt(II)、顺 - 双 (2-(2' - 噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'})Pt(II)、顺 - 双 (2-(2' - 噻吩基) 喹啉 -N, C^{5'})Pt(II)、(2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'})Pt(II) (乙酰丙酮合物) 或三 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'})Ir(III) (= Ir(ppy)₃, 绿色)、双 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'})Ir(III) (乙酰丙酮合物) (= Ir(ppy)₂ 乙酰丙酮合物, 绿色, US2001/0053462A1, Baldo, Thompson 等人, Nature403, (2000)、750-753)、双 (1- 苯基异喹啉 -N, C^{2'}) (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III)、双 (2- 苯基吡啶 -N, C^{2'}) (1- 苯基异喹啉 -N, C^{2'}) 铱 (III)、双 (2-(2' - 苯并噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'}) 铱 (III) (乙酰丙酮合物)、双 (2-(4',6' - 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III) (吡啶甲酸盐) (FIrpic, 蓝色)、双 (2-(4',6' - 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2'})Ir(III) (四 (1- 吡啶基) 硼酸盐)、三 (2-(联苯 -3- 基) -4- 叔丁基吡啶) 铱 (III)、(ppz)₂Ir(5phdpym) (US2009/0061681A1)、(45ooppz)₂Ir(5phdpym) (US2009/0061681A1)、2- 苯基吡啶 -Ir 络合物的衍生物, 例如 PQIr (= 铱 (III) 双 (2- 苯基喹啉基 -N, C^{2'}) 乙酰丙酮合物)、三 (2- 苯基异喹啉 -N, C) Ir(III) (红色)、双 (2-(2' - 苯并 [4,5-a] 噻吩基) 吡啶 -N, C^{3'})Ir (乙酰丙酮合物) ([Btp₂Ir(acac)], 红色, Adachi 等人, Appl. Phys. Lett. 78(2001), 1622-1624)。

[0407] 合适的还有三价镧系元素如 Tb³⁺ 和 Eu³⁺ 的络合物 (J.Kido 等人, Appl. Phys. Lett. 65(1994), 2124, Kido 等人, Chem. Lett. 657, 1990, US2007-0252517A1), 或者 Pt(II)、Ir(I)、Rh(I) 与马来腈二硫醇合物的磷光络合物 (Johnson 等人, JACS105, 1983, 1795), Re(I) 三羰基 - 二亚胺络合物 (尤其是 Wrighton, JACS96, 1974, 998), 与氰基配体和联吡啶或菲咯啉配体的 Os(II) 络合物 (Ma 等人, Synth. Metals94, 1998, 245)。

[0408] 具有三齿配体的其它磷光发射体描述于 US6824895 和 US10/729238 中。发红光的磷光络合物在 US6835469 和 US6830828 中给出。

[0409] 如上所述式 I 化合物可优选与一种或多种其它荧光材料 (单重态发射体) 组合用于该应用中。荧光在本发明范围内意指来自具有低自旋多重性的激发态, 即来自自旋态 S = 1 的发光。

[0410] 合适的荧光化合物 (单重态发射体) 特别是在合适激发时发射例如可见区和 / 或紫外区和 / 或红外区中的光或辐射的化合物。

[0411] 优选的掺杂剂 (发射体) 选自单苯乙烯胺、二苯乙烯胺、三苯乙烯胺、四苯乙烯胺、苯乙烯基膦、苯乙烯醚和芳基胺。

[0412] 单苯乙烯胺意指含有一个取代或未取代苯乙烯基和至少一个优选芳族胺的化合物。二苯乙烯胺意指含有两个取代或未取代苯乙烯基和至少一个优选芳族胺的化合物。三苯乙烯胺意指含有三个取代或未取代苯乙烯基和至少一个优选芳族胺的化合物。四苯乙烯胺意指含有四个取代或未取代苯乙烯基和至少一个优选芳族胺的化合物。

[0413] 在本发明的另一实施方案中, 本发明有机电致发光器件不包含隔离空穴注入层和 / 或空穴传输层和 / 或空穴阻挡层和 / 或电子传输层, 即发射层与空穴注入层或阳极直接相邻, 和 / 或发射层与电子传输层或电子注入层或阴极直接相邻, 如例如 W02005/053051 中所述。此外, 可使用与发射层中的金属络合物相同或类似的金属络合物作为与发射层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料, 如例如 W02009/030981 中所述。

[0414] 在电子器件中的具体应用中, 本发明的另一实施方案涉及包含一种或多种本发明

化合物和一种或多种溶剂的配制剂。该配制剂非常适于由溶液制备层。

[0415] 合适和优选的溶剂为例如甲苯、茴香醚、二甲苯、苯甲酸甲酯、二甲基茴香醚、三甲基苯、1,2,3,4-四氢化萘、藜芦醚、四氢呋喃、氯苯或二氯苯及其混合物。

[0416] 本发明有机电致发光器件可用于例如显示器中或者用于照明目的,而且用于医学或化妆品应用。

[0417] 本发明化合物适用于发光器件。这些化合物因此可以以非常通用的方式使用。一些主要应用领域为显示器或照明技术。此外,特别有利的是化合物和包含这些化合物的器件用于光疗领域中。

[0418] 光疗或光线疗法用于许多医学和/或化妆品领域中。本发明化合物和包含这些化合物的器件因此可用于治疗和/或预防和/或诊断所有疾病和/或本领域技术人员考虑使用光疗的化妆品应用中。除照射外,术语光疗还通常包括光动力治疗(PDT)以及消毒和灭菌。通过光疗或光线疗法不仅可处理人或动物,而且可以处理任何其它类型的有生命或无生命体。这包括例如真菌、细菌、微生物、病毒、真核生物、原核生物、食品、饮料、水和饮用水。

[0419] 术语光疗还包括光疗和其它疗法类型(例如用活性化合物处理)的任意组合类型。许多光线疗法的目的是照射或处理对象的外部,例如人和动物的皮肤、伤口、粘膜、眼睛、毛发、指甲、甲床、齿龈和舌。另外,本发明处理或照射也可在对象内部进行以例如处理内部器官(心脏、肺等)或血管或胸部。

[0420] 本发明应用的治疗和/或化妆品应用领域优选选自皮肤病和皮肤相关疾病或改变或调理,例如牛皮癣、皮肤老化、皮肤皱纹、皮肤回春、毛孔粗大、肥胖、油质/多脂皮肤、毛囊炎、光化性角化病、癌变前光化性角化病、皮肤损伤、晒伤和日光应力皮肤、鱼尾纹、皮肤溃疡、痤疮、酒糟鼻、痤疮导致的瘢痕、痤疮细菌、多脂/油质皮脂腺和它们周围组织的光调作用、黄疸、新生儿黄疸、白癜风、皮肤癌、皮肤肿瘤、Crigler-Naijar、皮炎、特应性皮炎、糖尿病皮肤溃疡和皮肤的减敏。

[0421] 就本发明而言,特别优选处理和/或预防牛皮癣、痤疮、肥胖、皮肤皱纹、皮肤老化、黄疸和白癜风。

[0422] 本发明组合物和/或包含本发明组合物的器件的根据本发明的其它应用领域选自炎症性疾病、风湿性关节炎、疼痛治疗、伤口的处理、神经疾病和调理、水肿、佩吉特病、原发性和代谢肿瘤、结缔组织疾病或病变,骨胶原、成纤维细胞和源自哺乳动物组织中的成纤维细胞的细胞水平的改变,视网膜、新生血管和肥大性疾病的照射,变应性反应,呼吸道的照射、出汗、眼新生血管疾病,病毒感染,特别是单纯疱疹或HPV(人乳头状瘤病毒)导致的感染,以处理疣和生殖器疣。

[0423] 就本发明而言,特别优选处理和/或预防风湿性关节炎、病毒感染和疼痛。

[0424] 本发明化合物和/或包含本发明化合物的器件的根据本发明的其它应用领域选自冬日抑郁症、昏睡病、改善心情的照射,降低疼痛特别是例如张力或关节疼导致的肌肉疼,关节僵硬的消除和牙齿增白(漂白)。

[0425] 本发明化合物和/或包含本发明化合物的器件的根据本发明的其它应用领域选自消毒。本发明化合物和/或本发明器件可用于处理任何类型的对象(无生命体)或主体(生命体,例如人和动物)以消毒、灭菌或防腐。这包括例如伤口的消毒,减少细菌,手术器

械或其它制品的消毒,食品、液体,特别是水、饮用水和其它饮料的消毒或防腐,粘膜和牙龈和牙齿的消毒。消毒在此处意指减少具有不想要作用的有生命微生物病原体如细菌和病菌。

[0426] 就上述光疗而言,包含本发明化合物的器件优选发射波长 250-1250nm,特别优选 300-1000nm,尤其优选 400-850nm 的光。

[0427] 在本发明特别优选的实施方案中,本发明化合物用于有机发光二极管 (OLED) 或有机发光电化学电池 (OLEC) 中以进行光疗。OLED 和 OLEC 都可具有平面或纤维状结构,所述结构可具有任意所需截面(例如圆形、椭圆形、多边形、正方形)且具有单层或多层结构。

[0428] 这些 OLEC 和 / 或 OLED 可安装在包含其它机械、粘合剂和 / 或电子元件(如电池组和 / 或控制装置以调整照射时间、强度和波长)的其它器件中。本发明包含 OLEC 和 / 或 OLED 的这些器件优选选自膏药、垫、带、绷带、袖带(cuffs)、毯、帽、睡袋、织物和支架。

[0429] 所述器件在所述治疗和 / 或化妆品中的用途与现有技术相比是特别有利的,因为借助使用 OLED 和 / 或 OLEC 的本发明器件,可在基本任何部位上在任何时间以较低照射强度均匀照射。照射可作为住院病人、门诊病人和 / 或由病人本身进行,即不由医学或化妆品专家起动。因此,例如膏药可佩戴在衣服下,使得照射在工作时间内、休闲时间内或在睡眠期间也是可能的。在许多情况下可避免复杂的住院病人 / 门诊病人处理或者降低了频率。本发明器件可意欲再使用或者为抛弃性制品,其可在使用一次、2 次或二次使用以后抛弃。

[0430] 与现有技术相比的其它优点是例如较低的热形成和情绪方面。因此,由于黄疸而治疗的新生儿通常必须在保育箱中蒙住眼睛照射,与父母没有物理接触,此时父母和新生儿的情绪紧张。借助包含本发明 OLED 和 / 或 OLEC 的本发明毯,可明显降低情绪紧张。另外,由于本发明器件与常规照射设备相比热产生降低,可对儿童进行更好的温度控制。

[0431] 即使没有进一步解释,也可认为,本领域技术人员能够最宽范围地使用以上描述。因此,优选的实施方案和实施例应仅认为是描述性公开内容,其决不是以任何方式限制本发明。将上文和下文提到的所有申请和出版物的全部公开内容通过引用并入本申请中。实施例的制剂中单独成分的重量百分比比例明确地属于说明书的公开内容,因此可作为特征使用。

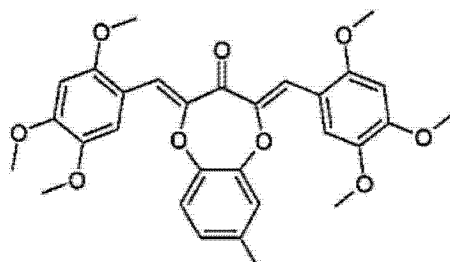
[0432] 本发明其它重要特征和优点由从属权利要求和实施例产生。不言而喻,上述特征和下文仍解释的特征不仅可以所述相应组合使用,而且以其它组合或单独地使用而不偏离本发明上下文。

实施例:

[0433] 实施例 1:7-甲基-2,4-双[1-(2,4,5-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮的合成

[0434] 首先将 0.7g 氢氧化钾(12.8 毫摩尔,2.2eq.)引入 8ml 乙醇中。加入溶于 3ml 乙醇中的 1g Calone(5.6 毫摩尔,1eq.)。随后加入 2.4g 2,4,5-三甲氧基苯甲醛(12.2 毫摩尔,2.2eq.)。在 40°C 下 2 小时以后,将混合物冷却至 0°C,过滤并用 5ml 乙醇冲洗。将所得固体从 75ml 沸乙醇中再结晶,得到 1.45g 橙色晶体产物。

[0435]



[0436] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO) $\delta = 2.28$ (s, Ar- CH_3), 3.80 (s, Ar- OCH_3), 3.81 (s, Ar- OCH_3), 3.88 (s, $2 \times$ Ar- OCH_3), 3.89 (s, $2 \times$ Ar- OCH_3), 6.78 (d, $2 \times$ CH-Ar, $J = 1.1\text{Hz}$), 7.05 (dd, Ar-H, $J = 1.5\text{Hz}$, $J = 8.2\text{Hz}$), 7.05 (d, Ar-H, $J = 1.5\text{Hz}$), 7.26 (m, $3 \times$ Ar-H) 8.04 (d, $2 \times$ Ar-H, $J = 3.2\text{Hz}$) ppm.

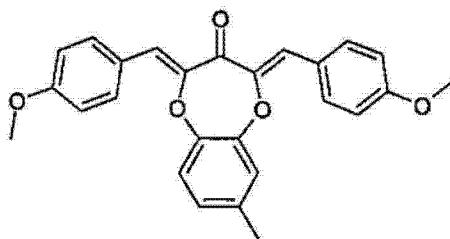
[0437] $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO) $\delta = 20.30, 55.78, 55.92, 55.97, 56.49, 97.44, 112.41, 112.99, 113.18, 113.29, 121.18, 121.74, 127.18, 136.69, 142.45, 145.89, 147.83, 149.81, 149.86, 151.80, 154.02, 182.22$ ppm.

[0438] 在乙醇中, 该物质显示出高达 539nm 的强烈吸收。

[0439] 实施例 2 :

[0440] 使 Calone 与 4-甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 2,4-双[1-(4-甲氧基苯基(甲-(Z)-亚基)]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮:

[0441]



[0442] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO) $\delta = 2.27$ (s, Ar- CH_3), 3.82 (s, $2 \times$ Ar- OCH_3), 6.89 (d, $2 \times$ CH-Ar, $J = 8.2\text{Hz}$), 7.06 (m, Ar-H), 7.21 (d, Ar-H, $J = 1.5\text{Hz}$), 7.26 (d, Ar-H, $J = 8.2\text{Hz}$) 8.00 (d, $4 \times$ Ar-H, $J = 8.7\text{Hz}$) ppm.

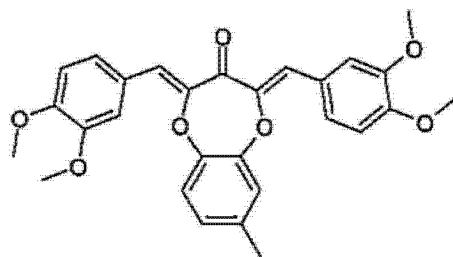
[0443] $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, DMSO) $\delta = 20.11, 55.12, 111.87, 114.28, 119.11, 119.31, 121.25, 121.85, 126.93, 130.33, 132.56, 136.56, 145.56, 147.45, 149.83, 149.93, 160.17, 160.23, 182.44$ ppm.

[0444] 在乙醇中, 该物质显示出高达 478nm 的强吸收。

[0445] 实施例 3 :

[0446] 使 Calone 与 3,4-二甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 2,4-双[1-(3,4-二甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

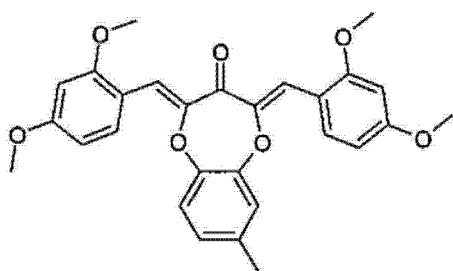
[0447]



[0448] 实施例 4 :

[0449] 使 Calone 与 2,4-二甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 2,4-双 [1-(2,4-二甲氧基苯基) 甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

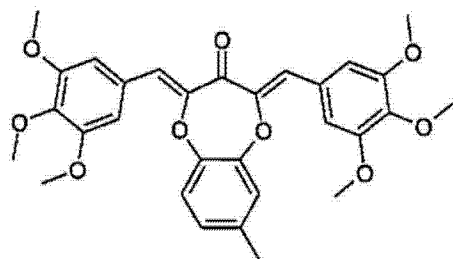
[0450]



[0451] 实施例 5 :

[0452] 使 Calone 与 3,4,5-三甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双 [1-(3,4,5-三甲氧基苯基) 甲-(Z)-亚基] 苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

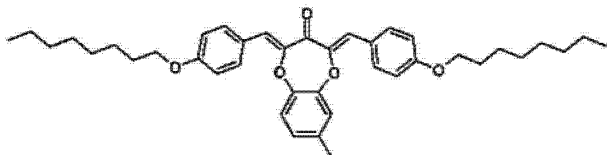
[0453]



[0454] 实施例 6 :

[0455] 使 Calone 与 4-辛氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双 [1-(4-辛氧基苯基) 甲-(Z)-亚基] 苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

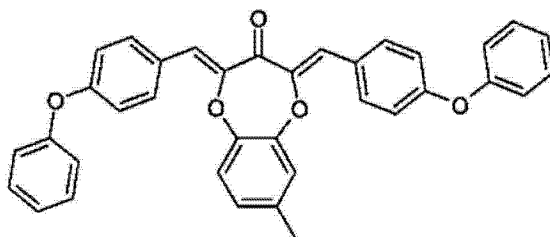
[0456]



[0457] 实施例 7 :

[0458] 使 Calone 与 4-苯氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双 [1-(4-苯氧基苯基) 甲-(Z)-亚基] 苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

[0459]

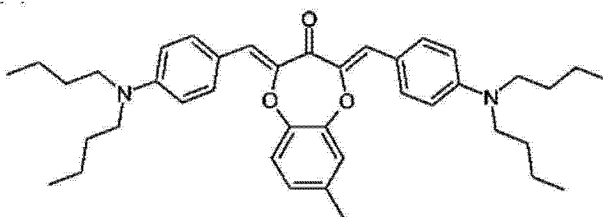


[0460] 实施例 8 :

[0461] 首先将 1.7g 氢氧化钾 (30.9 毫摩尔, 2.2eq.) 引入 4ml 乙醇中。加入溶于 2ml 乙醇中的 2.5g Calone (14.0 毫摩尔, 1eq.)。随后加入 7.4ml 的 4-二丁基氨基苯甲醛 (30.9 毫摩尔, 2.2eq.)。在 50°C 下 16 小时以后, 加入另外 0.5g Calone (0.16 毫摩尔), 并将混合物在 50°C 下搅拌另外 24 小时。在加入 100ml 水和 200ml 乙酸乙酯以后, 将混合物萃取。将水相用 100ml 乙酸乙酯萃取两次, 将有机相合并, 用饱和氯化钠溶液萃取并经硫酸钠干燥。在真空下除去溶剂, 并通过柱色谱提纯残余物, 得到 1.45g 红色固体产物。

[0462] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO) δ = 0.82 (t, $4 \times (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $J = 7, 3\text{Hz}$) 1.27 (m, $11 \times \text{CH}_2$), 1.40 (m, $9 \times \text{CH}_2$), 2.24 (s, Ar- CH_3) 3.49 (m, $4 \times \text{CH}_2$), 6.86 (d, 2Ar-H , $J = 8.3\text{Hz}$) 7.00 (dd, Ar-H, $J = 1.8\text{Hz}$, $J = 8.5\text{Hz}$), 7.19 (d, Ar-H, $J = 1.8\text{Hz}$), 7.24 (d, Ar-H, $J = 8.5\text{Hz}$), 7.35 (t, $4 \times \text{Ar-H}$, $J = 8.4\text{Hz}$), 8.06 (d, $4 \times \text{Ar-H}$, $J = 8.9\text{Hz}$) ppm.

[0463]

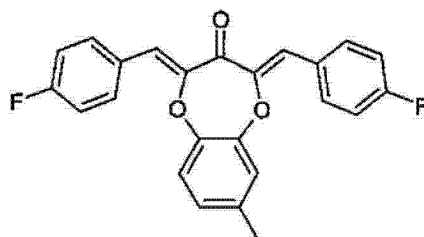


[0464] 在乙醇中, 物质显示出高达 609nm 的强吸收。

[0465] 实施例 9 :

[0466] 使 Calone 与 4-氟苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 2,4-双 [1-(4-氟苯基) 甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

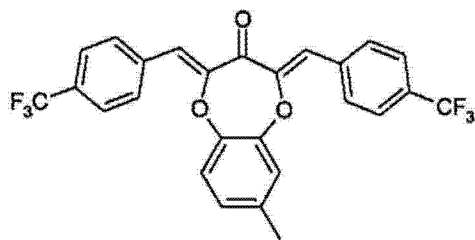
[0467]



[0468] 实施例 10 :

[0469] 使 Calone 与 4-三氟甲基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 7-甲基-2,4-双 [1-(4-三氟甲基苯基) 甲-(Z)-亚基] 苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

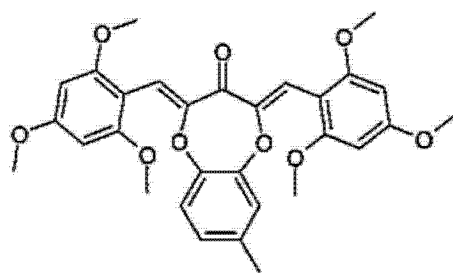
[0470]



[0471] 实施例 11 :

[0472] 与 2,4,6-三甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双 [1-(2,4,6-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

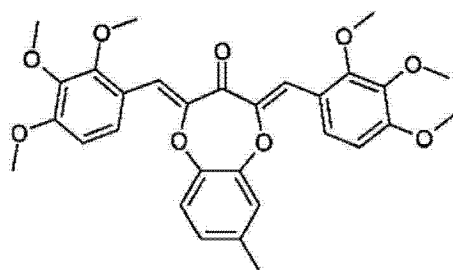
[0473]



[0474] 实施例 12 :

[0475] 使 Calone 与 2,3,4-三甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双 [1-(2,3,4-三甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

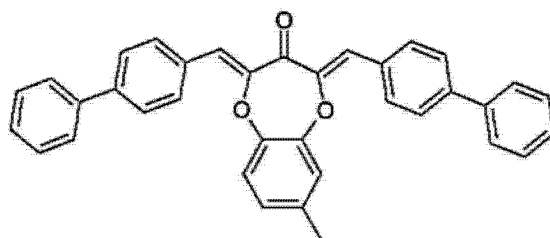
[0476]



[0477] 实施例 13 :

[0478] 使 Calone 与联苯-4-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 2,4-双 [1-联苯-4-基甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

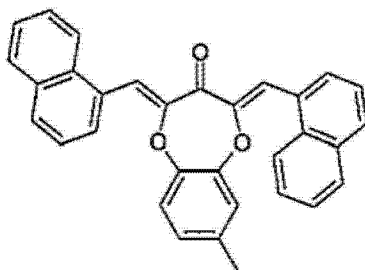
[0479]



[0480] 实施例 14 :

[0481] 使 Calone 与萘-1-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双 [1-萘-1-基-甲-(Z)-亚基]苯并 [b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

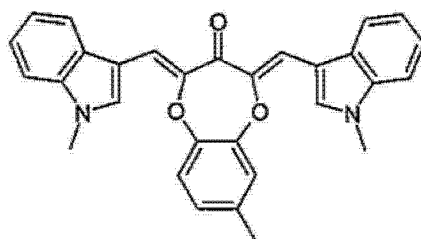
[0482]



[0483] 实施例 15 :

[0484] 使 Calone 与 1-甲基吲哚-3-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-2,4-双[1-(1-甲基-1H-吲哚-3-基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

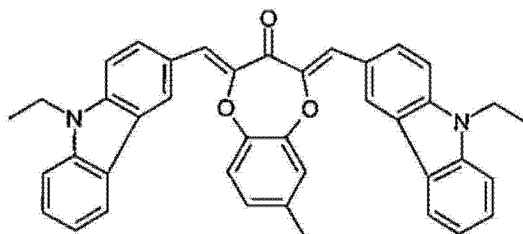
[0485]



[0486] 实施例 16 :

[0487] 使 Calone 与 9-乙基咪唑-3-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 7-甲基-4-[1-(9-乙基-9H-咪唑-3-基)甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

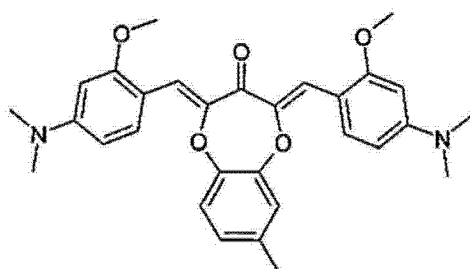
[0488]



[0489] 实施例 17 :

[0490] 使 Calone 与 4-二甲基氨基-2-甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 2,4-双[1-(4-二甲基氨基-2-甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

[0491]

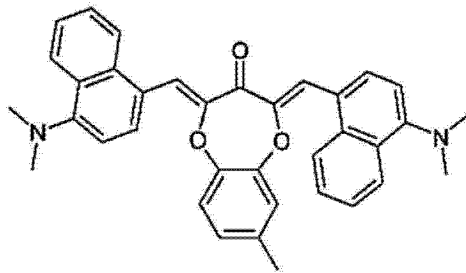


[0492] 实施例 18 :

[0493] 使 Calone 与 4-二甲基氨基苯-1-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 2,

4-双[1-(4-二二甲基氨基萘-1-基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

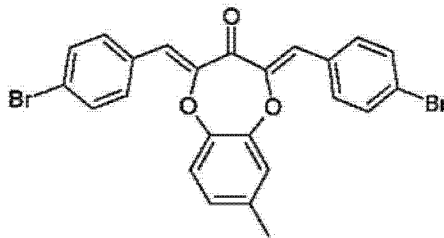
[0494]



[0495] 实施例 19：

[0496] 使 Calone 与 4-溴苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应，得到 2,4-双[1-(4-溴苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

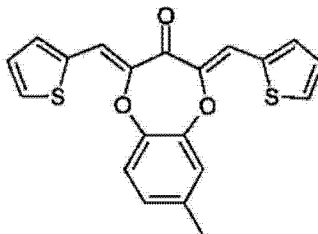
[0497]



[0498] 实施例 20：

[0499] 使 Calone 与 噻吩-2-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应，得到 7-甲基-2,4-双[1-(噻吩-2-基-甲)-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

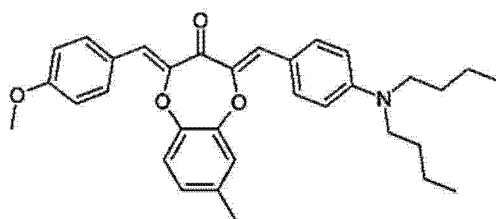
[0500]



[0501] 实施例 21：

[0502] 使 Calone 与 4-甲氧基苯甲醛和 4-(二丁基氨基)苯甲醛的混合物类似于实施例 1 的反应条件反应。将所得产物混合物通过层析分离，特别得到化合物 4-[1-(4-二丁基氨基苯基)甲-(Z)-亚基]-2-[1-(4-甲氧基苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

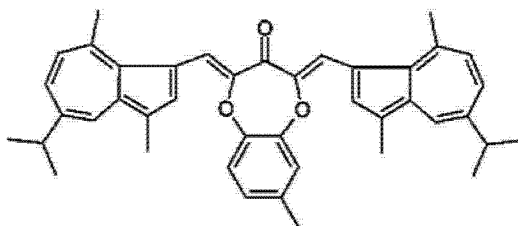
[0503]



[0504] 实施例 22：

[0505] 使 Calone 与 5-异丙基-3,8-二甲基萘-1-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 2,4-双[1-(5-异丙基-3,8-二甲基萘-1-基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

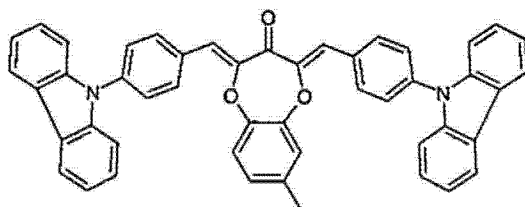
[0506]



[0507] 实施例 23:

[0508] 使 Calone 与 4-咪唑-9-基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 2,4-双[1-(4-咪唑基-9-基-苯基)甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

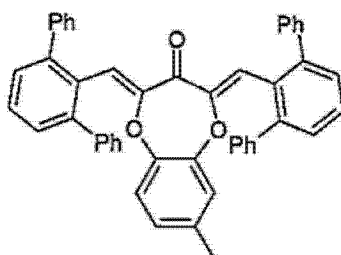
[0509]



[0510] 实施例 24:

[0511] 使 Calone 与 [1,1',3',1''] 三联苯-2'-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应。所述醛可根据 Bahaaldin Rashidzadeh 等人, ARKIVOC2008(xvii)167-172 的描述相应地合成。得到 7-甲基-2,4-双[1-[1,1';3',1''] 三联苯-2'-基甲-(Z)-亚基]苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。Ph = 苯基。

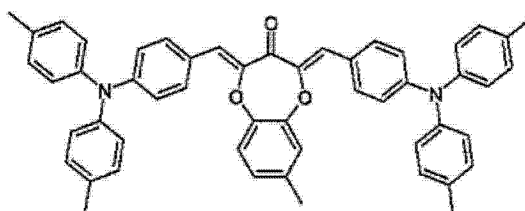
[0512]



[0513] 实施例 25:

[0514] 使 Calone 与 3-(二-对甲苯基氨基)苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应, 得到 2,4-双[1-[4-(二-对甲苯基氨基)苯基]甲-(Z)-亚基]-7-甲基苯并[b]-1,4-二氧杂环庚烯-3-酮。

[0515]



[0516] 实施例 A :吸收强度

[0517] 用于吸收强度的度量为所谓的 E1% 值, 以及与所示最大吸收值 λ_{\max} 有关的吸收带半值宽度。E1% 值表示外推至 1g/100ml 的浓度的最大吸收值下的消光。为此, 以稀溶液记录物质在乙醇中的吸收光谱。将该值与姜黄素和 β -胡萝卜素的参比光谱对比。

[0518]

试验物质	λ_{\max} [nm]	E1% 值	半值宽 [nm]
根据实施例 1	437	505	约 102
根据实施例 3	369	515	约 100
根据实施例 8	484	571	约 122
姜黄素	426	1507	约 78
β -胡萝卜素	453	408	约 88

[0519] 与姜黄素和 β -胡萝卜素相比, 式 I 化合物, 例如实施例 1、3 和 8 的化合物覆盖了显著更大的光谱范围。尽管姜黄素更强烈地吸收, 然而, 它不是热稳定的。

[0520] 实施例 B :热稳定性

[0521] 热稳定性借助自动记录测温法测定 (仪器 TGA Q5000V3.10Build258. 温度范围 RT 至 8000°C. 加热速率 10K/min)。

[0522]

试验物质	仍存在 98% 重量时的温度
根据实施例 1	281°C
根据实施例 3	286°C
根据实施例 8	250°C
姜黄素 (对比)	223°C
β -胡萝卜素 (对比)	84°C

[0523]

[0524] 热稳定性是优异的, 这意味着式 I 染料, 如实施例 1、3 和 8 的化合物的高温加工 (例如并入塑料中) 也是可以的, 没有分解。

[0525] 实施例 C :荧光测量

[0526] 表中所示在乙醇中的物质浓度使用 Aminco Bowman2 荧光分光计测量, 池厚度 1cm; 激发 220-600nm; 发射 220-800nm; 光谱隙宽 (激发) 4nm, (发射) 8nm; 记录速度 10nm/min; 步宽 (激发) 5nm, (发射) 4nm。

[0527]

物质	测量浓度	激发	发射
根据实施例 1	0.00820mg/ml	350nm, 290nm, 245nm	412nm
根据实施例 3	0.00804mg/ml	230nm	322nm
根据实施例 8	0.00816mg/ml	260nm	320nm

[0528] 实施例 D :溶解度

[0529] 溶解度测定在苯甲酸苯乙酯 (X-Tend226) 中进行。

[0530]

试验物质	在 X-Tend226 中的溶解度 :
根据实施例 1	2.2%
根据实施例 3	4.5%
根据实施例 8	5.0%

[0531] 配制剂实施例 :

[0532] 实施例 A-1 :润发素

[0533]

	重量百分数 [%]
鲸蜡硬脂醇	10
葵花籽油酰胺丙基乙基二甲基铵乙基硫酸盐	0.5
鲸蜡硬脂醇聚醚-20	3.0
泛醇	0.4
苯基聚三甲基硅氧烷	0.3
羟丙基瓜儿胶羟丙基三甲基氯化铵	0.8
根据实施例 1 的化合物	1.0
粉色西番莲 (Passiflora Incarnata) 籽油	0.2
碱性红 51	0.1
碱性红 76	0.2
香料	1.0

防腐剂	q. s.
柠檬酸 / 氢氧化钠	加至 pH5.5
水	加至 100

[0534] 实施例 B-1 :洗发水

[0535]

	重量百分数 [%]
月桂醇聚醚硫酸钠	5.0
椰油酰氨基丙基甜菜碱	5.0
月桂酰谷氨酸	3.0
癸基葡糖苷	5.0
聚季铵盐 -10	0.5
PEG-3 二硬脂酸酯	0.8
根据实施例 8 的化合物	0.5
月见草油	0.3
碱性红 51	0.1
泛醌	0.1
苯醇	0.5
香料	1.0
防腐剂	q. s.
氯化钠	0.8
柠檬酸 / 氢氧化钠	加至 pH5.5
水	加至 100

[0536] 实施例 C-1 :染发配方

[0537]

	1	2	3	4	5	6	7
芊醇	2.5						
碳酸异丙二醇酯	10						
乙醇	5.0						
羟乙基纤维素	2.0						
吡诺克辛钠 CAS 51410-30-1	2.0						2.0
Tramsanguine CAS 34083-17-5		1.0				1.0	
Cinnabarine CAS 606-59-7			1.0				
Cinnabarinic acid CAS 146-90-7				1.0			
间苯二酚蓝 CAS 71939-12-3					1.0		
根据实施例 1 的化合物	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	0.5	
根据实施例 8 的化合物						1.5	2.0
香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防腐剂	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.	q.s.
柠檬酸	加至 pH 5.5	加至 pH 5.5	加至 pH 5.5	加至 pH 5.5	加至 pH 5.5	加至 pH 5.5	加至 pH 5.5
水	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100

[0538] 实施例 D-1 :温和透明 W/O 晒黑液

[0539]

组分/商品名	INCI	[重量%]
A		
Dow Corning 3225 C	环聚二甲基硅氧烷, 聚二甲基硅氧烷 共聚醇	23.60

[0540]

4-羟基苯甲酸丙酯	羟苯丙酯	0.05
根据实施例3的化合物		0.25

B

二羟基丙酮	二羟基丙酮	3.00
4-羟基苯甲酸甲酯	羟苯甲酯	0.15
1,2-丙二醇	丙二醇	35.90
软化水	水(水)	35.30

总计 **100.00**

[0541] 实施例 E-1 :着色洗浴凝胶

[0542]

成分	INCI	浓度
Texapon NSO	月桂醇聚醚硫酸钠	10%
Dehyton K	椰油酰氨基丙基甜菜碱	3%
Tagat L2	PEG-20 甘油月桂酸酯	1%
实施例 1		0.001%
实施例 8		0.05-0.1%
水	水	加至 100

[0543] 实施例 F-1 :用于防护可见辐射的水包油乳液

[0544] 原则上,也可使用其它式 I 化合物作为表中所示典型物质的替代物使用。

[0545] 数值以重量%表示。

[0546]

	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		
实施例 8	0.5	1	2	3	5				1	1
实施例 1						4	3	2	1	0.5

[0547]

实施例 3	0.5	0.5	0.5							
实施例 4								0.5	0.5	0.5
4-甲基亚苄基樟脑	2		3		4		3		2	
丁基甲氧基二苯甲酰甲烷	1	3		3	3		3	3	3	
硬脂醇(和)硬脂醇聚醚-7(和)硬脂醇聚醚-10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸甘油酯(和)鲸蜡醇聚醚-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	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
鲸蜡硬脂醇辛酸酯	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
辛酸/癸酸甘油三酯	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
油酸油酯	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										
鳄梨 (Persea Gratissima)										
羟苯丙酯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
羟苯甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
氨丁三醇			1.8							
水	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100

[0548] 续

[0549]

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
二氧化钛	3		2				2	5
聚硅酮 15		1	0.5					
实施例 4	0.5	1.5	0.5	1				
实施例 8					1	0.5	1.5	0.5
奥克立林	5	5	5	5	5	5	5	5
实施例 1	0.5	1.5	1		3		2	

[0550]

氧化锌			2					
4-甲基亚苄基樟脑				3				
丁基甲氧基二苯甲酰甲烷				2				
苯基苯并咪唑磺酸					1			
硬脂醇(和)硬脂醇聚醚-7(和)硬脂醇聚醚-10	3	3	3	3				
硬脂酸甘油酯(和)鲸蜡醇聚醚-20	3	3	3	3				
硬脂酸甘油酯	3	3	3	3				
微晶蜡	1	1	1	1				
鲸蜡硬脂醇辛酸酯	11.5	11.5	11.5	11.5				
辛酸/癸酸甘油三酯	6	6	6	6	14	14	14	14
油酸油酯	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
鳄梨 (Persea Gratissima)					8	8	8	8
羟苯丙酯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
羟苯甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
1-甲基乙内酰脲-2-酰亚胺					3			
甘油					3	3	3	3
水	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100