

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A61K 7/42

A61P 17/16

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97196086.0

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1081456C

[22] 申请日 1997.6.12 [24] 颁证日 2002.3.27

[21] 申请号 97196086.0

[30] 优先权

[32] 1996.7.1 [33] FR [31] 96/08172

[86] 国际申请 PCT/FR97/01056 1997.6.12

[87] 国际公布 WO98/00099 法 1998.1.8

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.31

[73] 专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72] 发明人 D·阿拉德 S·福雷斯蒂尔

审查员 周英姿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 吴大建

权利要求书 7 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷、1,3,5-三嗪衍生物和 α -氰基- β,β' -二苯基丙烯酸烷基酯的组合物及其应用

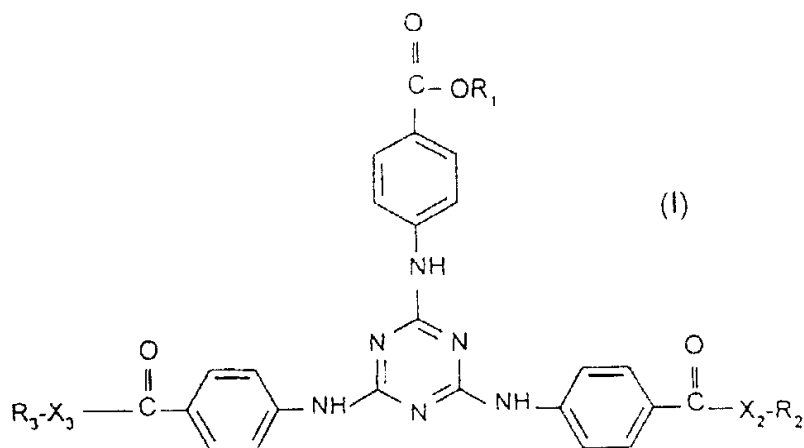
[57] 摘要

本发明公开了一种化妆和/或皮肤用新型组合物,它在化妆品和/或皮肤可接受的介质中,含有:i)4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷;ii)至少一种特定的1,3,5-三嗪衍生物;和iii)至少一种 β,β' -二苯基丙烯酸烷基酯或(α -氰基)- β,β' -二苯基丙烯酸烷基酯。该组合物特别具有光稳定性。本发明还涉及该组合物在化妆品和/或皮肤学领域的应用。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

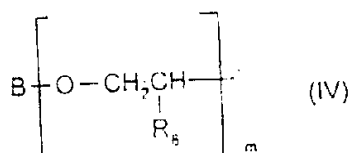
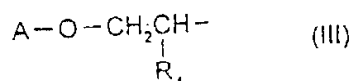
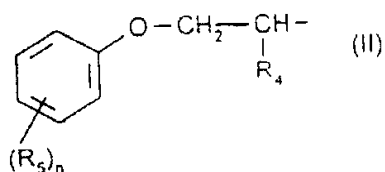
1. 化妆品和/或皮肤用组合物, 它在一种化妆品和/或皮肤可接受的载体中, 含有 i) 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷, ii) 至少一种符合下式 (I) 的 1, 3, 5-三嗪衍生物:



其中:

- X₂ 和 X₃ 相同或者不同, 代表氧原子或者 -NH- 基团;

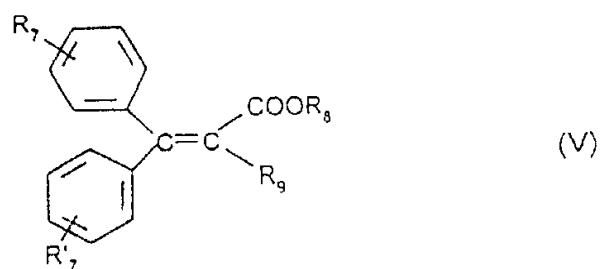
- R₁、R₂ 和 R₃ 相同或者不同, 选自: 氢; 碱金属; 任选被一个或者多个烷基或羟烷基取代的铵基; C₁-C₁₈ 直链或支链烷基; 任选被一个或多个 C₁-C₄ 烷基取代的 C₅-C₁₂ 环烷基; 含有 1-6 个氧亚乙基单元且端羟基被甲基化的聚环氧乙烷基团; 下式 (II)、(III) 或 (IV) 的基团:



其中:

- R_4 是氢或者甲基;
- R_5 是 $\text{C}_1 - \text{C}_9$ 烷基;
- n 是一个 0 - 3 的整数;
- m 是一个 1 - 10 的整数;
- A 是一个 $\text{C}_4 - \text{C}_8$ 烷基或者 $\text{C}_5 - \text{C}_8$ 环烷基;
- B 选自: $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 直链或支链烷基; $\text{C}_5 - \text{C}_8$ 环烷基; 任选被一个或多个 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基取代的芳基;
- R_6 是氢或甲基;

iii) 至少一种下式 (V) 的 $\beta, \beta' -$ 二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氟基- $\beta, \beta' -$ 二苯基丙烯酸烷基酯:



其中:

- R_7 和 R_7' 相同或不同, 位于间位或者对位上, 选自: 氢; $C_1 - C_8$ 直链或支链烷氧基; $C_1 - C_4$ 直链或支链烷基;

- R_8 代表直链或支链 $C_1 - C_{12}$ 烷基;

- R_9 代表氢原子或者 -CN 基团,

所述的组合物不含对 - 甲氧基肉桂酸 2 - 乙基己基酯。

2. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于该 1, 3, 5 - 三嗪衍生物选自具有如下特征的化合物:

- X_2 和 X_3 相同且代表氧;

- R_1 选自: 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基; 前述式 (II)、(III) 或 (IV) 的基团, 其中:

- B 是一个 $C_1 - C_4$ 烷基;

- R_6 是甲基;

- R_2 和 R_3 相同或不同, 选自: 氢; 碱金属; 任选地被一个或多个烷基或羟烷基取代的铵基; $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基; 前述式 (II)、(III) 或 (IV) 的基团, 其中:

- B 是一个 $C_1 - C_4$ 烷基;

- R_6 是甲基。

3. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于该 1, 3, 5 - 三嗪衍生物选自具有如下特征的化合物:

- X_3 是基团 -NH-;

- R_3 选自: $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

- R_1 选自: 氢; 碱金属; 铵; 式 (IV) 基团; $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

- R_2 选自: 直链或支链 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基。

4. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物选自具有如下特征的化合物:

5 - X_2 是氧;

- X_3 是 $-NH-$ 基团;

- R_3 选自: 直链或支链 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

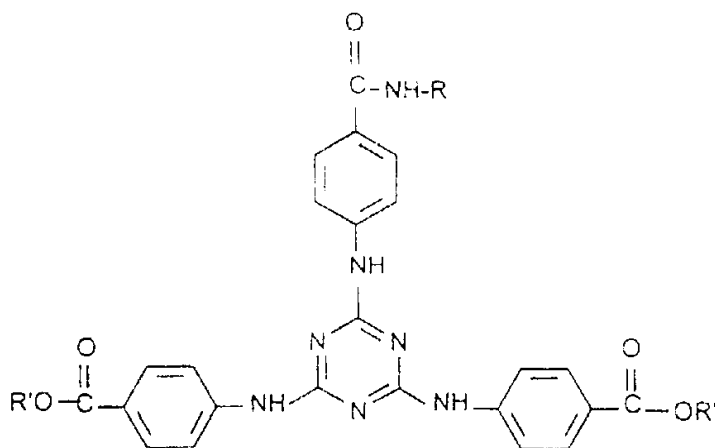
10 - R_1 选自: 氢; 碱金属; 铵; 式 (IV) 基团; 直链或支链 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

- R_2 选自: 碱金属; 铵; 式 (IV) 基团; 直链或支链 $C_1 - C_{18}$ 烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基。

5. 权利要求 4 的组合物, 其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物是符合下式的化合物:

15

20



25

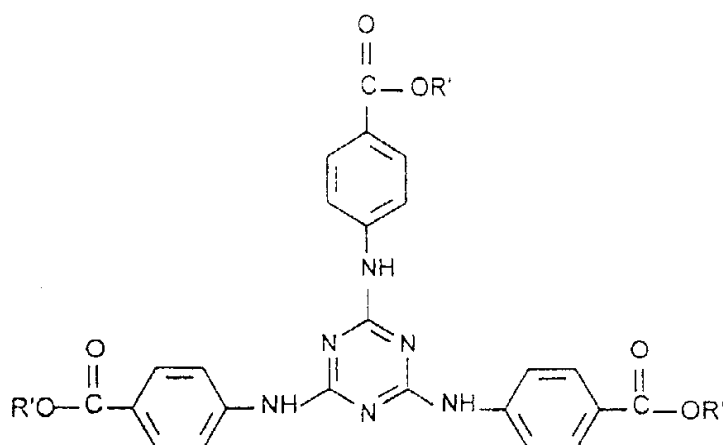
其中 R' 代表一个 2-乙基己基, 且 R 代表一个叔丁基。

6. 权利要求 1 的组合物, 其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物是具有如下特征的化合物:

- X_2 和 X_3 相同且代表氧;

30 - R_1 、 R_2 和 R_3 相同且代表 $C_6 - C_{12}$ 烷基或者含有 1-6 个氧亚乙基且端羟基被甲基化的聚环氧乙烷基团。

7. 权利要求 6 的组合物, 其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物是符合下式的化合物:



其中 R' 代表 2-乙基己基。

8. 权利要求 1-7 中任何一项的组合物，其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物在组合物中的含量为占组合物总重量的 0.5-20%。

9. 权利要求 8 的组合物，其中所述的含量为占组合物总重量的 1-10%。

10. 权利要求 1-9 中任何一项的组合物，其特征在于该 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氯基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯是 α -氯基- β , β' -二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯。

11. 权利要求 1-9 中任何一项的组合物，其特征在于该 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氯基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯是 α -氯基- β , β' -二苯基丙烯酸乙基酯。

12. 权利要求 1-11 中任何一项的组合物，其特征在于该 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氯基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯在组合物中的含量为占组合物总重量的至少等于 0.5%。

13. 权利要求 12 的组合物，其特征在于所述的含量为占组合物总重量的 0.5-20%。

14. 权利要求 1-13 中任何一项的组合物，其特征在于 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷在组合物中的含量为占组合物总重量的 0.2-15%。

15. 权利要求 14 的组合物，其特征在于所述的含量为占组合物总重量的 0.5-10%。

16. 权利要求 1-15 中任何一项的组合物，其特征在于呈油包水

型乳液的形式。

17. β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氟基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯在化妆品和/或皮肤用组合物中或在化妆品和/或皮肤用组合物生产中的应用, 用以改善组合物中所含有的 1, 3, 5-三嗪衍生物对紫外辐射的稳定性, 所述的组合物结合含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷和至少一种权利要求 1-7 中任何一项所定义的 1, 3, 5-三嗪衍生物。

18. 权利要求 17 的应用, 其特征在于 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氟基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯是 α -氟基- β , β' -二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯。

19. 权利要求 17 的应用, 其特征在于 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氟基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯是 α -氟基- β , β' -二苯基丙烯酸乙基酯。

20. 权利要求 17-19 中任何一项的应用, 其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物是 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪。

21. 权利要求 17-20 中任何一项的应用, 其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物在组合物中的含量为占组合物总重量的 0.5-20%。

22. 权利要求 21 的应用, 其特征在于所述的含量为占组合物总重量的 1-10%。

23. 权利要求 17-22 中任何一项的应用, 其特征在于 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氟基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯在组合物中的含量为占组合物总重量的至少等于 0.5%。

24. 权利要求 23 的应用, 其特征在于所述的含量为占组合物总重量的 0.5-20%。

25. 权利要求 17-24 中任何一项的应用, 其特征在于 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷在组合物中的含量为占组合物总重量 0.2-15%。

26. 权利要求 25 的应用, 其特征在于所述的含量为占组合物总重量的 0.5-10%。

27. 改善含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷和权利要求 1-7 中任何一项所定义的 1, 3, 5-三嗪衍生物的化妆品和/或皮肤

用组合物对紫外辐射稳定性的方法，其特征在于向所述的组合物中加入有效量 β ， β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氰基- β ， β' -二苯基丙烯酸烷基酯。

28. 权利要求 27 的方法，其特征在于 β ， β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氰基- β ， β' -二苯基丙烯酸烷基酯是 α -氰基- β ， β' -二苯基丙烯酸乙基己基酯。

29. 权利要求 27 的方法，其特征在于 β ， β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氰基- β ， β' -二苯基丙烯酸烷基酯是 α -氰基- β ， β' -二苯基丙烯酸乙基酯。

30. 权利要求 27-29 中任何一项的方法，其特征在于该 1, 3, 5-三嗪衍生物是 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪。

31. 用以保护皮肤和/或头发免受紫外辐射、尤其是日光辐射损害的美容护理方法，其特征在于在皮肤和/或头发上施用有效量权利要求 1-16 中任何一项定义的组合物。

说明书

含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷、
1, 3, 5-三嗪衍生物和 α -氰基- β ,
 β' -二苯基丙烯酸烷基酯的组合物及其应用

本发明涉及一种用于保护皮肤和/或头发，免受紫外辐射，尤其是日光辐射损害的化妆品和/或皮肤用新型组合物（下文称作防晒剂）。更精确地讲，本发明涉及具有改善光稳定性的化妆品和/或皮肤用新型组合物，它在化妆品可接受的载体中同时含有三种特定的防晒剂。

本发明还涉及该组合物在化妆品和皮肤领域的应用。

已知波长为 280-420 纳米的光辐射会使人类表皮变成褐色；而被称作 UV-B 的波长为 280-320 纳米的辐射会引起红斑和导致皮肤损伤，从而妨碍皮肤的天然晒黑过程。因此该 UV-B 应该滤掉。

同样已知的是，能够导致皮肤变成褐色的 UV-A，即波长为 320-420 纳米的辐射，可以引起皮肤损伤，尤其对于敏感性皮肤和长期暴露于日光辐射的皮肤更是如此。UV-A 尤其会使皮肤失去弹性和产生皱纹，导致皮肤过早老化。在某些个体当中，它促使发生红斑反应或者使这种反应加剧，而且甚至可能是光致毒性和光致敏化的起因。因此同样希望滤掉 UV-A。

所以，为了尽可能彻底有效地确保皮肤免受所有紫外辐射的损害，在生产防晒剂组合物的时候，一般将在 UV-A 和 UV-B 波段均有活性的防晒剂共用。

在这一方面，鉴于其固有的强吸收性能，Givaudan 公司以“Parsol 1789”商品名销售的 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷是一种在 UV-A 波段具有显著活性的防晒剂。

另外，1, 3, 5-三嗪衍生物，尤其是 BASF 公司以“Uvinul T 150”为商品名销售的 2, 4, 6-三（对-（2'-乙基己基-1'-氧羰基）苯胺基）-1, 3, 5-三嗪在 UV-B 波段具有强吸收性能。因此为了得到对于所有紫外辐射均具有广范围有效防护效果的产品，将其与前述的 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷结合使用应该是具有价值的。

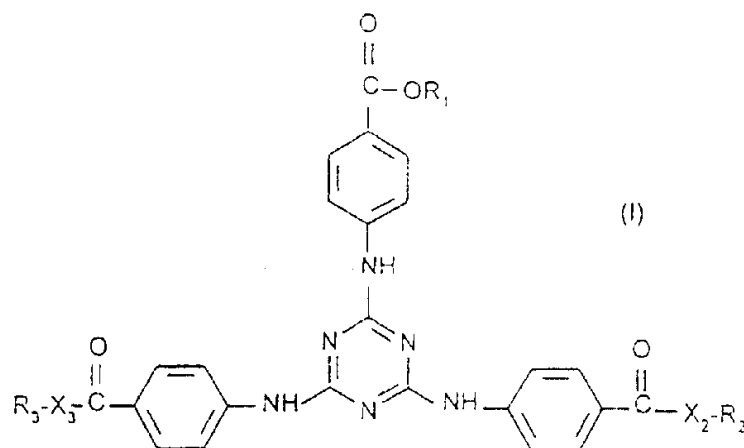
但是，申请人业已发现在 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷存在下，这些 1, 3, 5-三嗪衍生物具有大量化学分解的缺点。在这

种情况下，结合使用这两种防晒剂不再能防止皮肤和头发受到较宽范围阳光辐射的损害。

经过上述光保护领域的大量研究，申请人现已发现，通过向结合含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷和至少一种 1, 3, 5-三嗪衍生物，尤其是 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪的组合物中，加入 β, β' -二苯基丙烯酸烷基酯或者 α -氰基- β, β' -二苯基丙烯酸烷基酯，可以明显提高 1, 3, 5-三嗪衍生物在此类组合物中的稳定性，从而全面改进此类组合物的效力。

这一发现是本发明的基础。

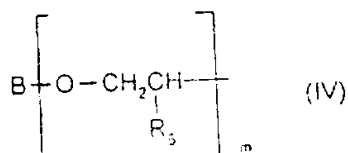
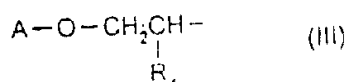
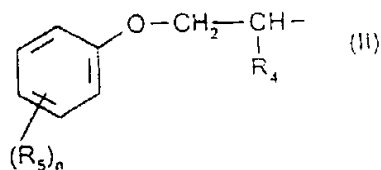
因此本发明涉及一种化妆品和/或皮肤用新型组合物，它在化妆品和/或皮肤可接受的载体中，含有 i) 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷，ii) 至少一种符合下式 (I) 的 1, 3, 5-三嗪衍生物：



其中：

- X_2 和 X_3 相同或者不同，代表氧原子或者 -NH- 基团；

- R_1 、 R_2 和 R_3 相同或者不同，选自：氢；碱金属；任选被一个或者多个烷基或羟烷基取代的铵基； $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基；任选被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基；含有 1-6 个氧亚乙基单元且端羟基被甲基化的聚环氧乙烷基团；下式 (II)、(III) 或 (IV) 的基团：

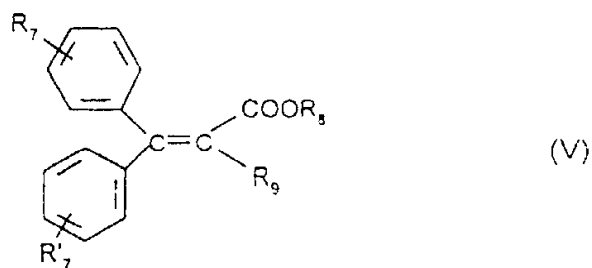


其中:

- R_4 是氢或者甲基;
- R_5 是 $\text{C}_1 - \text{C}_9$ 烷基;
- n 是一个 0 - 3 的整数;
- m 是一个 1 - 10 的整数;
- A 是 $\text{C}_4 - \text{C}_8$ 烷基或者 $\text{C}_5 - \text{C}_8$ 环烷基;
- B 选自: $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 直链或支链烷基; $\text{C}_5 - \text{C}_8$ 环烷基; 任选被一个或多个 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基取代的芳基;
- R_6 是氢或甲基;

和

- iii) 至少一种下式 (V) 的 $\beta, \beta' -$ 二苯基丙烯酸烷基酯或 α - 氟基 - $\beta, \beta' -$ 二苯基丙烯酸烷基酯:



其中:

- R_7 和 R_7' 相同或不同, 位于间位或者对位上, 选自: 氢; $C_1 - C_8$ 直链或支链烷氧基; $C_1 - C_4$ 直链或支链烷基;

- R_8 代表直链或支链 $C_1 - C_{12}$ 烷基;

- R_9 代表氢原子或者 -CN 基团,

所述的组合物不含对 - 甲氧基肉桂酸 2 - 乙基己基酯。

这样, 根据本发明可以制得化妆品和/或皮肤用组合物, 它结合含有 4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基 - 二苯甲酰甲烷和共用的至少一种 1, 3, 5 - 三嗪衍生物, 即使在光的作用之下, 该组合物中 1, 3, 5 - 三嗪衍生物的含量仍然保持相对恒定。

再者, 本发明中所用的 β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯或者 α - 氯基 - β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯本身具有好的固有防晒能力的优点, 从而为组合物的防止紫外辐射损害的性能作出贡献。此外, [4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基 - 二苯甲酰甲烷 + 1, 3, 5 - 三嗪衍生物 + β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯或 α - 氯基 - β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯] 防晒剂体系已被证实对紫外辐射作用具有良好的稳定性 (光稳定性), 由此带来本发明组合物的另一个附加优点。

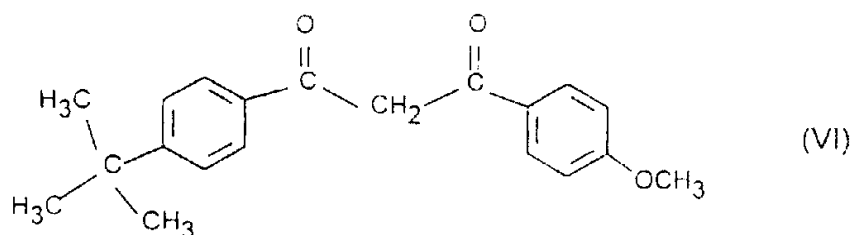
本发明还涉及 β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯或 α - 氯基 - β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯在含有 4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基 - 二苯甲酰甲烷和共用的至少一种如上定义的 1, 3, 5 - 三嗪衍生物的化妆品和/或皮肤用组合物中的应用, 或者在生产此类组合物中的应用, 以改善此类组合物中 1, 3, 5 - 三嗪衍生物对紫外辐射的稳定性 (光稳定性)。

本发明还涉及一种改善含有 4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基 - 二苯甲酰甲烷和如上定义的 1, 3, 5 - 三嗪衍生物, 尤其是 2, 4, 6 - 三 (对 - (2' - 乙基己基 - 1' - 氧羰基) 苯胺基) - 1, 3, 5 - 三嗪的化妆品和/或皮肤用组合物对紫外辐射的稳定性 (光稳定性) 的方法, 所述的

方法在于向所述的组合物中加入有效量的 β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯或 α - 氰基 - β , β' - 二苯基丙烯酸烷基酯。

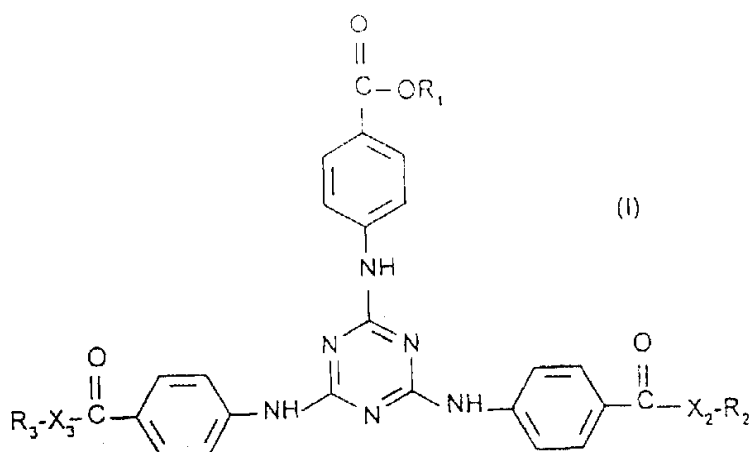
阅读下文的详细说明之后, 本发明的其他特点、方面和优点将会了然。

因此本发明组合物中的第一种化合物是 4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基 - 二苯甲酰甲烷。这是一种本身广为人知的防晒剂, 在 UV - A 波段具有强吸收能力, 最大吸收波长是 358 纳米, 由 Givaudan 公司以“PARSOL 1789”商品名销售, 对应于下式 (VI):



相对于组合物的总重量, 4 - 叔丁基 - 4' - 甲氧基 - 二苯甲酰甲烷在本发明组合物中的含量为 0.2 - 15%, 优选为 0.5 - 10%。

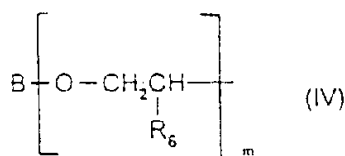
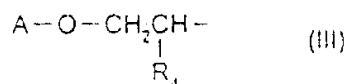
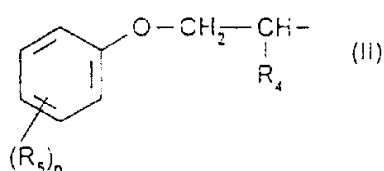
本发明组合物中的第二种化合物是 1, 3, 5 - 三嗪的一种特定衍生物。本发明中可以使用的 1, 3, 5 - 三嗪衍生物选自对应于下式 (I) 的化合物:



其中:

- X_2 和 X_3 相同或者不同, 代表氧原子或者 - NH - 基团;

- R_1 、 R_2 和 R_3 相同或者不同，选自：氢；碱金属；任选被一个或者多个烷基或羟烷基取代的铵基； $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基；任选被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基；含有 1-6 个氧亚乙基单元且端羟基被甲基化的聚环氧乙烷基团；下式 (II)、(III) 或 (IV) 的基团：



其中：

- R_4 是氢或者甲基；
- R_5 是 $C_1 - C_9$ 烷基；
- n 是一个 0-3 的整数；
- m 是一个 1-10 的整数；
- A 是一个 $C_4 - C_8$ 烷基或者 $C_5 - C_8$ 环烷基；
- B 选自： $C_1 - C_8$ 直链或支链烷基； $C_5 - C_8$ 环烷基；任选被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的芳基；
- R_6 是氢或甲基；

第一类特别优选的 1, 3, 5-三嗪衍生物特别是在文件 EP-A-0517104 中所述的符合上述式 (I) 的 1, 3, 5-三嗪衍生物，并具有下述特征：

- X_2 和 X_3 相同且代表氧;

- R_1 选自: 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;
前述式 (II)、(III) 或 (IV) 的基团, 其中:

- B 是一个 $C_1 - C_4$ 烷基;

5 - R_6 是甲基;

- R_2 和 R_3 相同或不同, 选自: 氢; 碱金属; 任选地被一个或多个
烷基或羟烷基取代的铵基; $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基; 任选地被一个或
多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基; 前述式 (II)、(III) 或 (IV)
的基团, 其中:

10 - B 是一个 $C_1 - C_4$ 烷基;

- R_6 是甲基.

本发明第二类特别优选的 1, 3, 5-三嗪衍生物特别是在文件 EP
- A - 0 570 838 中所述的符合式 (I) 的 1, 3, 5-三嗪衍生物, 并具
有下述特征:

15 - X_2 和 X_3 相同且代表基团 -NH-;

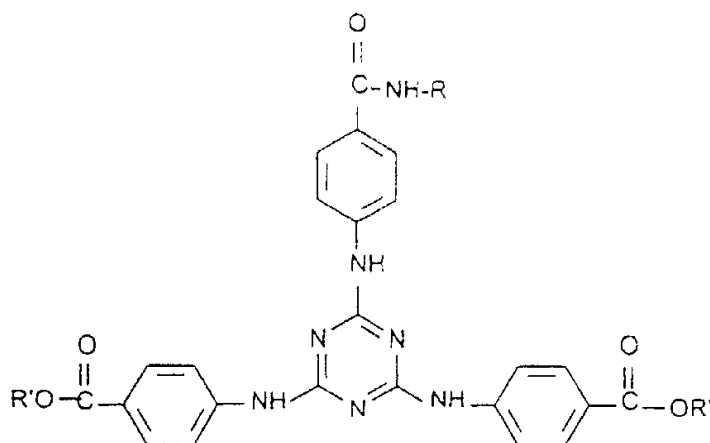
- R_3 选自: $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$
烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

- R_1 选自: 氢; 碱金属; 铵; 式 (IV) 基团; $C_1 - C_{18}$ 直链或支链
烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

20 - 如果 X_2 是基团 -NH-, 那么 R_2 选自: $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基;
任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$ 环烷基;

- 如果 X_2 是氧, 那么 R_2 选自: 氢; 碱金属; 铵; 式 (IV) 基团;
 $C_1 - C_{18}$ 直链或支链烷基; 任选地被一个或多个 $C_1 - C_4$ 烷基取代的 $C_5 - C_{12}$
环烷基;

25 第二类 1, 3, 5-三嗪衍生物中特别优选的是如下式的化合物:



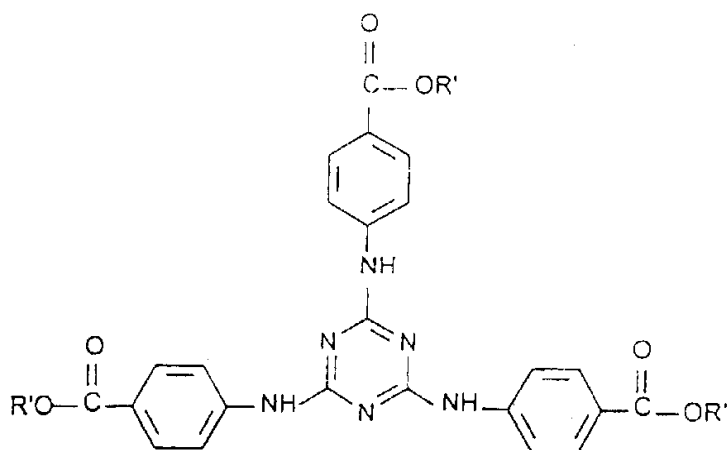
其中 R' 代表 2-乙基己基, R 代表叔丁基。

第三类特别的 1, 3, 5-三嗪衍生物描述于文件 US 4, 724, 137 中, 符合式 (I) 且均具有如下特征:

- X₂ 和 X₃ 相同且代表氧;

- R₁, R₂ 和 R₃ 相同且代表 C₆-C₁₂ 烷基, 或者代表含有 1-6 个氧化乙烯单元且端羟基被甲基化的聚环氧乙烷基团。

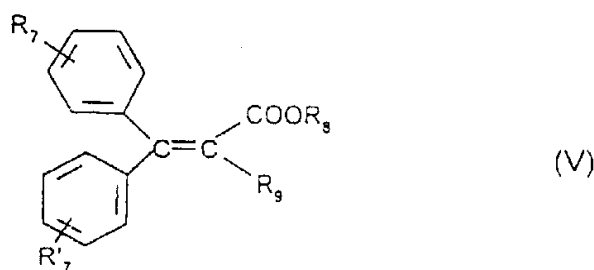
第三类 1, 3, 5-三嗪衍生物中特别优选的是本身已知的 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪, 其在 UV-B 波段具有活性, 为固体形式, 特别由 BASF 公司以“UVINUL T 150”商品名销售。该产品符合下式:



其中 R' 代表 2-乙基己基。

按组合物的总重量计，1, 3, 5-三嗪衍生物在本发明组合物中的含量为 0.5-20%，优选为 1-10%。

本发明组合物中绝对必需的第三类化合物是包括 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯和 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯的一类化合物。本发明中可以采用的 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯和 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯化合物选自下式 (V) 的化合物：



其中：

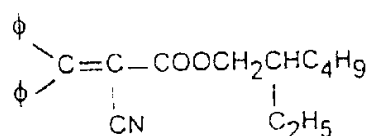
- R_7 和 R'_7 相同或不同，位于间位或对位上，选自：氢；直链或支链 C_1 - C_8 烷氧基；直链或支链 C_1 - C_4 烷基；

- R_8 代表直链或支链 C_1 - C_{12} 烷基；

- R_9 代表氢原子或者 -CN 基团。

在本发明可以采用的 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯和 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯中，特别优选的是 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯或者 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸乙酯。

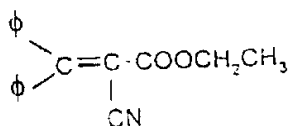
α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯，亦称作 octocrylene，用作 UV-B 波段的亲脂性防晒剂是已知的，可以购自市场，由 BASF 公司以“UVINUL N539”商品名销售。它符合下式：



其中 ϕ 代表一个苯基。

α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸乙酯，亦称作 etocrylene，也是一种 UV-B 波段的脂溶性防晒剂，可以购自市场，由 BASF 公司以

“UVINUL N 35” 商品名销售。它符合下式：



其中 ϕ 代表一个苯基。

这样，当向含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷和上述的 1, 3, 5-三嗪衍生物的防晒剂组合物中加入足量 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯时，可以观察到该 1, 3, 5-三嗪衍生物对辐射的稳定性提高，从而改善该组合物随时间推移的防晒能力。

本发明组合物中 β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯或 α -氰基- β , β' -二苯基丙烯酸烷基酯在组合物中的含量优选为占组合物总重量的至少等于 0.5%。其含量更优选为占组合物总重量的 0.5-20%。

本发明的化妆品和/或皮肤用组合物中除了上述三种防晒剂之外，当然还可以含有一种或多种在 UV-A 或 UV-B 波段具有活性的其他亲水性或亲脂性附加防晒剂（吸收剂）。这些附加防晒剂可以特别选自：肉桂酸衍生物；水杨酸衍生物；亚苄基樟脑衍生物；苯并咪唑衍生物；除上述之外的三嗪衍生物；二苯酮衍生物；除上述之外的 β , β' -二苯基丙烯酸酯衍生物；对氨基苯甲酸衍生物；专利申请 WO-93/04665 所描述的聚合物防晒剂以及聚硅氧烷防晒剂。其他有机防晒的实例见诸于专利申请 EP-A 0 487 404。

本发明组合物优选不含有对甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯。实际上，对甲氧基肉桂酸 2-乙基己基酯可以使含有 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷和 1, 3, 5-三嗪衍生物的本发明组合物不稳定化。

本发明组合物还可以含有人工皮肤晒黑剂和/或变黑剂（自动晒黑剂），例如二羟基丙酮（DHA）。

本发明的化妆品和/或皮肤用组合物还可以含有经包覆或未经包覆的金属氧化物颜料或纳米颜料（初级颗粒平均粒径一般为 5-100 纳米，优选为 10-50 纳米），所述的金属例如：钛（无定形或晶体形式的金红石和/或锐钛矿）、铁、锌、镉或者铈，这些颜料本身就是已知的光保护剂，它们通过物理阻断（反射或折射）紫外辐射而起作用。

其他常用的涂覆剂是氧化铝和/或硬脂酸铝。这些经包覆或未经包覆的纳米颜料特别见述于专利申请 EP-A 0518 772 和 EP-A 0 518 773 中。

本发明组合物还可以含有化妆品中常用的其他添加剂，特别选自：
5 脂肪类；有机溶剂；离子型增稠剂或非离子型增稠剂；软化剂；抗氧剂；抗自由基剂；遮光剂；稳定剂；润肤剂；聚硅氧烷； α -羟基酸类；消泡剂；水化剂；维生素；香料；防腐剂；表面活性剂；填料；螯合剂；聚合物；推进剂；碱化剂或酸化剂；着色剂；或其他化妆品和/或皮肤领域常用的其他成分，尤其是乳剂形式防晒剂组合物生产中
10 常用的成分。

脂肪类可以由一种油、蜡或其混合物构成。油指的是室温下为液态的化合物。蜡指的是室温下为固态或者基本为固态的化合物，其熔点一般高于 35°C。

作为油可以列举：矿物油（凡士林）；植物油（甜杏仁油、macadamia
15 油、黑茶藨子油、西蒙得木油）；合成油例如全氢角鲨烯、脂肪醇、脂肪酸或脂肪酸酯类（例如由 Finetex 公司以商品名“Finsolv TN”销售的苯甲酸 C_{12} - C_{15} 醇的酯；棕榈酸辛酯；羊毛酸异丙酯（le lanolate d'isopropyle）；其中两种酸为辛酸或癸酸的甘油三酯）；氧亚乙基化或氧亚丙基化的酯类或醚类；聚硅氧烷类（环二甲基硅氧烷；聚二甲基硅氧烷或 PDMS）或氟化物类；聚烯烃类。
20

作为蜡化合物，可以列举石蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡和氢化蓖麻油。

有机溶剂中可以列举醇类和低级多元醇类。

增稠剂可以特别选自：交联聚丙烯酸；改性或未改性瓜耳胶和纤维素，例如羟丙基化瓜耳胶、甲基羟乙基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

25 当然，本领域人员可以选择一种或多种上述任选化合物（尤其是其他防晒剂）和/或它们的用量，只要这些待加入的附加物质不会影响，或者基本上不会影响本发明三元组合所固有的优异特性。

本发明的组合物可以用本领域人员所熟知的方法制备，尤其是哪些用来制备油包水型或者水包油型乳液的方法来制备。

30 本发明的组合物可以呈各种简单或者复杂乳液（油/水、水/油、油/水/油或水/油/水）的形式，例如膏霜、奶状，或者为凝胶形式或透明膏霜形式、粉状、固体棒状，并任选地包装成泡沫或者喷雾的气

溶胶形式。

本发明组合物优选地呈水包油型乳液的形式。

当其呈乳液形式时，其水相可以含有一种按照已知方法制备的非离子载体分散体 (Bangham, Standish 和 Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 和 FR 2 416 008)。

本发明的化妆品和/或皮肤用组合物可用作使人体皮肤或头发免受紫外线损伤的化合物 (防晒化合物)，或者用作彩妆组合物。

当本发明的化妆品组合物被用来保护人体表皮免受紫外辐射侵害，或者被用作防晒剂组合物时，它可以呈溶剂中或脂肪类物中的悬浮液或分散体的形式，呈非离子泡状分散体 (dispersion vesiculaire) 形式或者呈乳液的形式，优选为水包油型乳液的形式，例如膏霜或奶状、软膏状、凝胶状、透明膏霜、固体棒状、棒剂、气溶胶泡沫或喷雾形式。

当本发明的化妆品组合物被用来保护头发时，它可以是香波、洗液、凝胶、乳剂、非离子泡状分散体和定型发胶的形式，并且可以形成例如一种洗去式组合物，在洗发之前或之后使用的组合物，在染色或脱色之前或之后使用的组合物，在卷发、弄直头发之前、期间或之后使用的组合物，一种定型或调理用的乳液或凝胶，一种用于吹干或者定型用的乳液或凝胶，一种用于烫发、弄直头发、头发染色和头发脱色的组合物。

当该组合物用于睫毛、眉毛和肤用彩妆品，例如处理表皮用的膏霜、粉底霜、唇膏、眼影、胭脂、睫毛膏或者眼线时，它可以呈无水或含水的固体或膏状，为水包油或油包水型乳液，非离子泡状分散体或悬浮液。

举一个说明性的例子，对于具有水包油型载体的本发明防晒剂制剂，在全部制剂中，水相 (特别含有亲水性防晒剂) 的重量占 50-95%，优选为 70-90%；在全部制剂中，油相 (特别含有亲油性防晒剂) 的重量占 5-50%，优选为 10-30%；在全部制剂中，乳化剂的重量占 0.5-20%，优选为 2-10%。

本发明还涉及一种用于美容护理或保护皮肤和/或头发免遭紫外辐射，尤其是日光辐射损害的方法，其特征在于：向头发或皮肤上施用有效量前述化妆品组合物。

下面将给出一个用于说明本发明而绝不具有限制性的具体实施例。

实施例

5 制备 A、B、C 和 D 四种水包油型乳液，其中通用的载体组成如下（其含量表示为占组合物总量的重量百分数）：

- 鲸蜡硬脂醇和氧亚乙基化鲸蜡硬脂醇（330E）的 80/20 混合物，由 Tensia 公司以“DEHSCONET 390”为商品名销售	7%
- 甘油二硬脂酸酯和甘油单硬脂酸酯的混合物，由 ISP 公司以“CERASYNTH SD”为商品名销售	2%
- 鲸蜡醇	1.5%
- 聚二甲基硅氧烷，由 Dow Corning 公司以“DC200 Fluid”为商品名销售	1.5%
- 苯甲酸 C ₁₂ -C ₁₅ 醇酯，由 Finetex 公司以“FINSOLV TN”为商品名销售	15%
- 乙二胺四乙酸二钠盐，2H ₂ O	0.1%
- 甘油	20%
- 防腐剂	适量
- 去离子水	适量至 100%

乳液 A（对比）还含有一种 1, 3, 5-三嗪衍生物，即 2, 4, 6-三（对-（2'-乙基己基-1'-氧羰基）苯胺基）-1, 3, 5-三嗪（Uvinul T 150）。乳液 B（也是对比）结合含有 Uvinul T 150 和 4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰甲烷（Parsol 1789）。乳液 C（根据本发明）除了含 Uvinul T 150 和 Parsol 1789 之外，还含有 α -氧基- β , β' -二苯基丙烯酸 2-乙基己基酯（Uvinul N 539）。乳液 D（对比）结合含有 Uvinul T 150、Parsol 1789 和另一种常用的 UV-B 防晒剂，即甲氧基肉桂酸辛酯（Parsol MCX）。

涉及其所含有的前述不同防晒剂的 A、B、C 和 D 的乳液组合物汇总于下表（I）（其含量表示为占组合物总重量的百分比）：

表 (I)

防晒剂	乳液 A (对比)	乳液 B (对比)	乳液 C (本发明)	乳液 D (对比)
Uvinul T 150	1.5%	1.5%	1.5%	1.5%
Parsol 1789	-	0.5%	0.5%	0.5%
Uvinul N 539	-	-	10%	-
Parsol MCX	-	-	-	10%

对每一乳液, 检测紫外光照射后剩余 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪的百分数, 方法如下: 对每一制剂, 制备四个对照试样和四个实测试样, 在预先用水洗涤、干燥后的磨毛 PMMA (聚甲基丙烯酸甲基酯) 板上涂覆 16 毫克该制剂, 涂覆面积为 2 厘米×4 厘米。然后在一个温度控制在约 35-40℃ 的容器内对这些板 (SUNTEST CPS Heraeus) 辐照 4 小时以模拟天然紫外辐射, 而在对其他板进行辐照的同时, 保持对照板不见光。

然后对试样进行如下处理: 将每一块板浸入到 55 毫升异丙醇中溶解和萃取防晒剂。然后将含有防晒剂的板和溶剂用超声波处理 5 分钟以保证有效地萃取。得到的溶液用高效液相色谱分析。

对每一被测试样, 其中剩余 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪的比率计算为: 被辐照板的浓度与未辐照板浓度之比。

剩余 2, 4, 6-三(对-(2'-乙基己基-1'-氧羰基)苯胺基)-1, 3, 5-三嗪百分数数据结果见下表 (II):

乳液	剩余 Uvinul T 150
乳液 A (对比)	80%
乳液 B (对比)	68%
乳液 C (对比)	99%
乳液 C (对比)	79%