



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103370312 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201280007940. 2

H01L 51/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 16

A61K 8/49(2006. 01)

(30) 优先权数据

C09K 11/06(2006. 01)

102011010841. 6 2011. 02. 10 DE

H05B 33/20(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 08. 07

W0 2007/039110 A2, 2007. 04. 12, 说明书第
4、16、17、19 页, 权利要求 7、12、14-20.

(86) PCT国际申请的申请数据

W0 2007/039110 A2, 2007. 04. 12, 说明书第

PCT/EP2012/000155 2012. 01. 16

4、16、17、19 页, 权利要求 7、12、14-20.

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 孙丽丽

W02012/107158 DE 2012. 08. 16

(73) 专利权人 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 张蓉珺 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07D 319/06(2006. 01)

C07D 405/14(2006. 01)

C07D 409/14(2006. 01)

C09B 23/00(2006. 01)

权利要求书5页 说明书53页

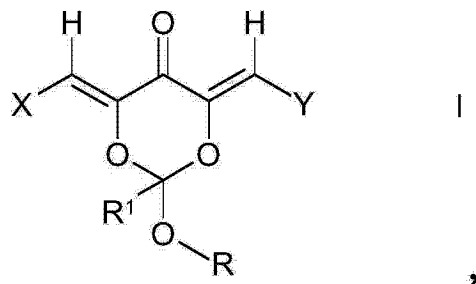
(54) 发明名称

1, 3- 二噁烷 -5- 酮化合物

(57) 摘要

本发明涉及具体 1, 3- 二噁烷 -5- 酮化合物,
其制备方法及其作为燃料或荧光发射体在有机场
致发光器件 (OLED) 或有机发光电化电池 (OLEC)
中的用途 ; 和相应的电子器件。

1. 包含至少一种式 I 化合物的电子器件：



其中：

R 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基，

R¹ 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基，

X 和 Y 各自相互独立地表示具有 5-24 个环原子的芳基或杂芳基，其为未被取代的或被 R² 单取代或多取代；或者具有 5-24 个环原子的芳基和 / 或杂芳基组，其为未被取代或被 R² 单取代或多取代，其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地单独或多重地通过单键、双键、C 原子或者通过式 (CHR⁴)_n-(Het)_o-(CHR⁴)_p 单元连接，

R² 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、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(OR³)₂、C(O)R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基，

R³ 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，

R⁴ 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、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(OR³)₂、C(O)R³、C(O)₂R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基，

烷基表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基，其可以被卤素部分或完全取代，

环烷基表示具有 3-7 个 C 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 C 原子的芳基，其可被烷基、O 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单取代或多取代，

Hal 表示 F、Cl、Br 或 I，

Het 表示 O、S、-N=N-、NH 或 NR²，

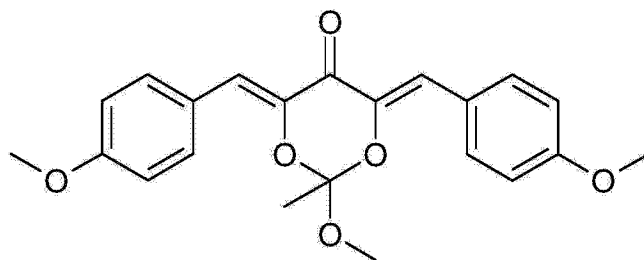
n 表示 0-5 的整数，

o 表示 0 或 1，

p 表示 0-5 的整数，

n+o+p 表示至少为数 1，

其中排除化合物：



2. 根据权利要求 1 的电子器件,其特征在于 X 和 Y 定义中的双键为共轭双键。

3. 根据权利要求 1 的电子器件,其特征在于在至少一种式 I 化合物中, R^1 表示具有 1 至 4 个 C 原子的直链或支化烷基。

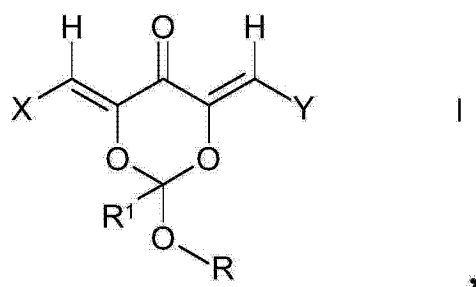
4. 根据权利要求 1 的电子器件,其特征在于在至少一种式 I 化合物中, R 表示具有 1-8 个 C 原子的直链或支化烷基。

5. 根据权利要求 1 的电子器件,其特征在于在至少一种式 I 化合物中, X 和 Y 各自相互独立地表示具有 5-18 个环原子的芳基或杂芳基,其为未被取代的或被 R^2 单取代或多取代。

6. 根据权利要求 1 的电子器件,其为有机场致发光器件、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、有机光学检测器、有机光感受器、有机场淬灭器件、发光电化电池或有机激光二极管。

7. 根据权利要求 6 的电子器件,其中所述电子器件为有机场致发光器件,其特征在于至少一种式 I 化合物用作荧光发射体。

8. 式 I 化合物:



其中:

R 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基,

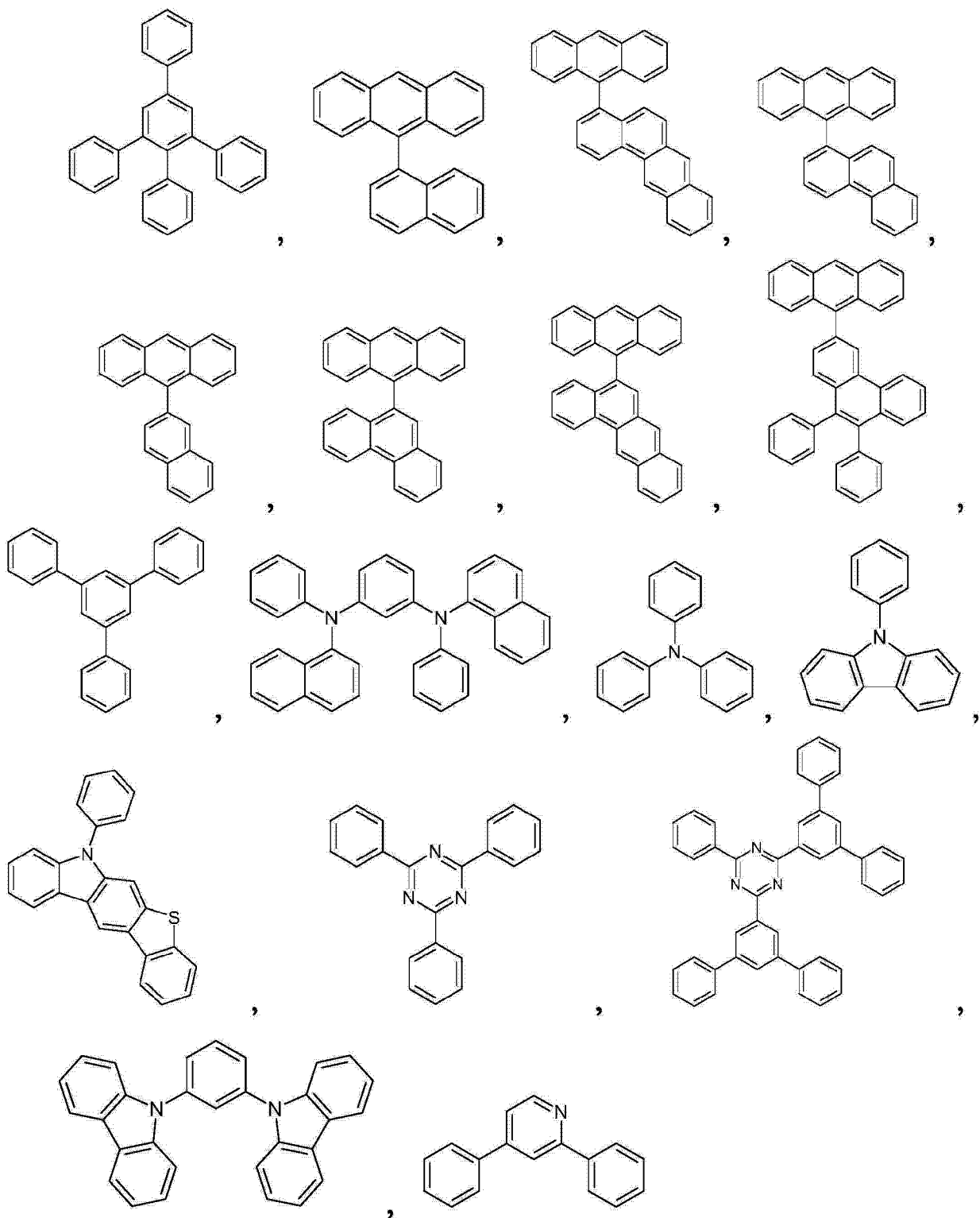
R^1 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基,

X 和 Y 各自相互独立地表示:

具有 5-24 个环原子的杂芳基,其为未被取代的或被 R^2 单取代或多取代,并且其选自 2- 或 3- 呋喃基, 2- 或 3- 噻吩基, 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, 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- 噁二唑基 -4- 或 -5- 基, 1, 2, 4- 噁二唑基 -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- 吡啶基, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 或 7- 2H- 吡啶基, 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- 卟唑基,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- 吲哚基,1-、2-、3-、4-、6-、7-、8- 或 10- 菲啶基 7-1H- 吲哚基,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;

或者具有 5-24 个环原子的芳基和 / 或杂芳基组,其为未被取代或被 R^2 单取代或多取代,该基团选自联苯、三联苯、联吡啶、9,9'-螺二芴、9,9-二苯基芴、二苯醚、二苯基硫醚、芪、1,2-二苯基乙烷、1,1-二苯基甲烷、亚联苯基、苯并菲,或选自以下结构:



R^2 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) $_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(O)R^3$ 、 $P(O)(R^3)_2$ 、 $S(O)R^3$ 、 $S(O)_2R^3$ 、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基，

R^3 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 C 原子的直链或支化烷基,其可以被卤素部分或完全取代,
环烷基表示具有 3-7 个 C 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 C 原子的芳基,其可被烷基, O 烷基, N(烷基)₂或 Hal 单取代或多取代,

Hal 表示 F、Cl、Br 或 I。

9. 包含一种或多种根据权利要求 8 的式 I 化合物的制剂。

10. 根据权利要求 9 的制剂,其包含至少一种选自如下的其它有机官能材料: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。

1, 3- 二噁烷 -5- 酮化合物

[0001] 本发明涉及特殊 1, 3- 二噁烷 -5- 酮化合物, 其制备方法, 及其作为染料或荧光发射体在有机场致发光器件 (OLED) 或有机发光电化电池 (OLEC) 中的用途, 和相应的电子器件。

[0002] 染料在将基体如皮肤、毛发、指甲或织物染色方面的多重性是目前已知的。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, 染料的可溶性前体在染色方法期间可在基体上转化成染料。此外, 在例如分散体染色的情况下, 微溶或不溶染料能够在用这类分散体处理基体期间扩散到基体中, 并可能与基体形成共价键。因此, 基体的染色可以以不同方式进行并得到关于结合特征以及颜色结果的不同结果。

[0003] 已经认可各种染料用于食品或化妆品组合物的染色, 最近通过 2010 年 8 月 9 日的规则改良 (BGB1. I, 第 1146 页)。认可有用的亲脂性染料的数目非常有限。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)。两种染料具有不令人满意的稳定性缺乏并可例如通过 UV 或可见光、pH 变化、热或通过氧化分解。

[0004] 当使用特别是合成染料时, 还可存在低耐受性, 在人应用领域中特别如此。

[0005] 因此, 仍需要尤其耐受, 特别是皮肤耐受的, 对待染色基体具有高直接上染性且其颜色的特征是高光、热、pH 和氧化稳定性的染料。

[0006] 因此, 本发明涉及提供具有在染色非常多种基体方面具有改善性能的替代染料或制备能够保护皮肤和毛发以防可见光光老化的替代化合物的问题。

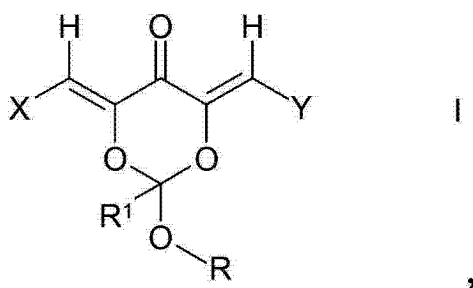
[0007] 该问题根据本发明通过独立权利要求的主题解决。有利的实施方案为从属权利要求的主题。

[0008] 令人惊讶地发现如下文所述式 I 的 1, 3- 二噁烷 -5- 酮化合物为具有所需性能特征的染料。此外, 发现如下文所述式 I 化合物也是适用于电子器件, 特别是有机场致发光器件 (OLED) 或有机发光电化电池 (OLEC) 中的荧光发射体。

[0009] 此外, 发现如下文所述式 I 化合物可用于保护皮肤和毛发以防光光老化, 特别是保护以防可见光引起的光老化。

[0010] 因此, 本发明涉及式 I 化合物:

[0011]



[0012] 及其盐、互变体、立体异构体, 包括其以所有比的混合物和 / 或溶剂化物,

[0013] 其中:

[0014] R 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基,

[0015] R^1 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基,

[0016] X 和 Y 各自相互独立地表示具有 5-24 个环原子的芳基或杂芳基,其未被取代或被 R^2 单取代或多取代;或者具有 5-24 个环原子的芳基和 / 或杂芳基组,其未被取代或被 R^2 单取代或多取代,其中这组中的 - 芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地单独或多重地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或者通过式 $(CHR^4)_n-(Het)_o-(CHR^4)_p$ 单元连接,

[0017] R^2 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) $_3$ 、B(OR 3) $_2$ 、C(O)R 3 、P(O)(R 3) $_2$ 、S(O)R 3 、S(O) $_2$ R 3 、具有 2-20 个 C 原子或一个或多个双键的直链或支化链烯基,或者具有 2-20 个 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基,

[0018] R^3 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,

[0019] R^4 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) $_3$ 、B(OR 3) $_2$ 、C(O)R 3 、C(O) $_2$ R 3 、P(O)(R 3) $_2$ 、S(O)R 3 、S(O) $_2$ R 3 、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基,

[0020] 烷基表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基,其可以部分或完全被卤素取代,

[0021] 环烷基表示具有 3-7 个 C 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 C 原子的芳基,其可以被烷基、O 烷基、N(烷基) $_2$ 或 Hal 单取代或多取代,

[0023] Hal 表示 F、Cl、Br 或 I,

[0024] Het 表示 O、S、-N=N-、NH 或 NR 2 ,

[0025] n 表示 0-5 的整数,

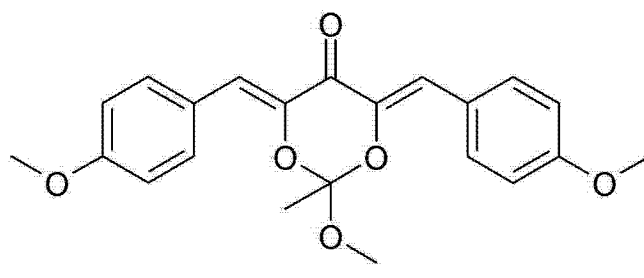
[0026] o 表示 0 或 1,

[0027] p 表示 0-5 的整数,

[0028] n+o+p 表示至少为数 1,

[0029] 其中排除化合物:

[0030]



[0031] 所排除的化合物 2- 甲氧基 -4, 6- 双 -[1-(4- 甲氧基苯基) 亚甲 - (Z)- 基] -2- 甲基 -1, 3- 二噁烷 -5- 酮由 W02007/039110A2 中已知。该化合物根据 W02007/039110A2 的发明描述为皮肤结合性 UV 过滤剂的合成中间体。没有描述作为各种基体的亲脂性染料或作为荧光发射体的用途。

[0032] 就本发明目的而言,式 I 化合物以这种方式定义:它们还意指药物可用或化妆品可用衍生物、盐、水合物、溶剂化物和异构体(例如立体异构体、非对映体、对映体、外消旋物、互变体、E-Z 异构体)。化合物的溶剂化物意指惰性溶剂分子在化合物上的加成,这由于它们的相互引力而形成。溶剂化物例如为单-或二水合物或醇化物。药物可用或化妆品可用衍生物意指例如本发明化合物的盐。

[0033] 具有 1-8 个 C 原子的直链或支化烷基例如为甲基、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。

[0034] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基包括上述具有 1-8 个 C 原子的直链或支化烷基和壬基、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。

[0035] 术语“烷基(alkyl)”表示如上所述具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基,其可以被卤素部分或完全取代,即在全氟烷基的情况下,该烷基的所有 H 原子被 F 取代。在部分氟化烷基的情况下,至少一个 H 原子,但不是所有 H 原子被 F 原子取代。

[0036] 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 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 。

[0037] 具有 1-8 个 C 原子的直链或支化全氟烷基例如为三氟甲基、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。

[0038] 术语“环烷基(cycloalkyl)”表示具有 3-7 个 C 原子的环状饱和或部分不饱和环烷基。具有 3-7 个 C 原子的未取代饱和或部分不饱和环烷基因此为环丙基、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。

[0039] 术语“Hal”表示 F、Cl、Br 或 I。Hal 优选为 F、Cl 或 Br。

[0040] 术语“芳基”表示具有 6 或 10 个 C 原子的芳基,其可被烷基、O-烷基、 $\text{N}(\text{烷基})_2$ 或 Hal 单取代或多取代,例如各自被烷基、O-烷基、 $\text{N}(\text{烷基})_2$ 或 Hal 单取代或多取代的苯基或萘基,其中烷基和 Hal 具有上述含义中的一种。

[0041] 术语“Het”表示 O、S、N、 -N=N- 、NH 或 NR^2 ,其中 R^2 具有如上 文和下文所述的含义。Het 优选为 O、N 或 NR^2 ,其中 R^2 表示烷基。Het 特别优选为 N。

[0042] 其中还可存在多个双键的具有 2-20 个 C 原子的直链或支化链烯基例如为烯丙基、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、 $\text{-C}_9\text{H}_{17}$ 、 $\text{-C}_{10}\text{H}_{19}$ 至 $\text{-C}_{20}\text{H}_{39}$;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。

[0043] 其中还可存在多个三键的具有 2-20 个 C 原子的直链或支化炔基例如为乙炔基、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、 $\text{-C}_9\text{H}_{15}$ 、 $\text{-C}_{10}\text{H}_{17}$ 至 $\text{-C}_{20}\text{H}_{37}$,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 C 原子的直链或支化炔基任选含有一个三键。

[0044] 在式 I 化合物中, R 为具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基, 优选具有 1-8 个 C 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, 非常特别优选乙基。

[0045] 在式 I 化合物中, R¹ 为如上所述具有 1-20 个 C 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、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基或正二十烷基。R¹ 非常特别优选为甲基。

[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被 R² 单取代或多取代的芳基或杂芳基; 或者具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R² 单取代或多取代的芳基和 / 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单独或多重地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或者通过式 $-(CHR^4)_n-(Het)_o-(CHR^4)_p$ 单元连接, 其中 R² 和 R⁴ 具有上文或下文所述含义, n 表示 0-5 的整数, o 表示 0 或 1, p 表示 0-5 的整数, 且和 n+o+p 表示至少为数 1。

[0047] 对于本发明范围内的取代基 X 和 / 或 Y, 具有 6-24 个环原子的芳基为具有具有 6-24 个 C 原子的共同芳族电子体系且任选被 R² 单取代或多取代的芳族基团。具有 6-24 个 C 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- 茈基, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11- 或 12- 苯并 [a] 茈基, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 或 8- 萘基, 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- 茈基, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 或 7- 茛基或 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 或 9- 芴基, 其各自被 R² 取代或未被取代。

[0048] 对于本发明范围内的取代基 X 和 / 或 Y, 具有 5-24 个环原子的杂芳基为具有具有 2-23 个 C 原子和总计至少 5 个芳族环原子的共同芳族电子体系且任选被 R² 单取代或多取代的杂芳基基团。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- 呋喃基, 2- 或 3- 噻吩基, 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- 噁二唑基 -4- 或 -5- 基, 1, 2, 4- 噁二唑基 -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- 吡啶基, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 或 7-2H- 吡啶基, 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- 呋唑基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 吡啶基, 3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 噻啉基, 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- 吲哚基 (-indoliziny), 1-、2-、3-、4-、6-、7-、8- 或 10- 菲啶基 7-1H- 吲哚基, 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^2 取代或未被取代。

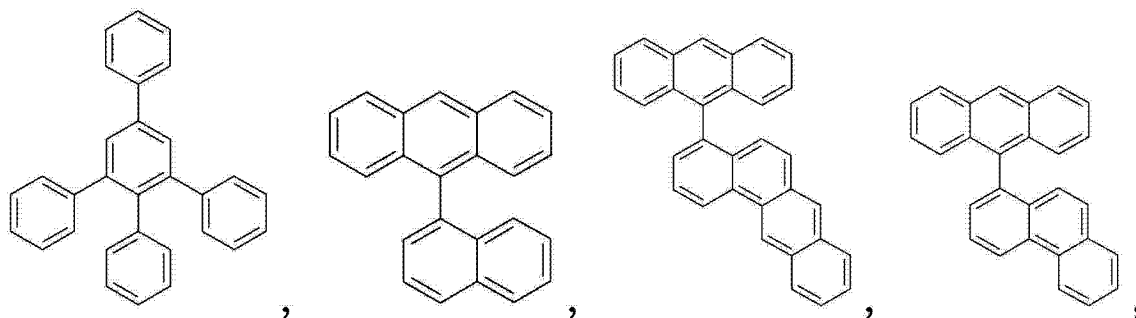
[0049] 形成如上所述具有 5-24 个环原子的未取代芳基和 / 或杂芳基的基础的未取代基础结构的实例 (其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地单独或多重地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或者通过式 $(CHR^4)_n-(Het)_o-(CHR^4)_p$ 单元连接, 且 R^4 、n、o、p 和 $n+o+p$ 具有上文或下文所述含义) 为联苯、三联苯、联吡啶、9, 9'- 螺二芴、9, 9'- 二苯基芴、二苯醚、二苯基硫醚、芪、1, 2- 二苯基乙烷、1, 1'- 二苯基甲烷、亚联苯基、苯并菲, 且各自可任选如上文或下文所述被 R^2 单取代或多取代。芳基和 / 或杂芳基优选通过单键连接。

[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。

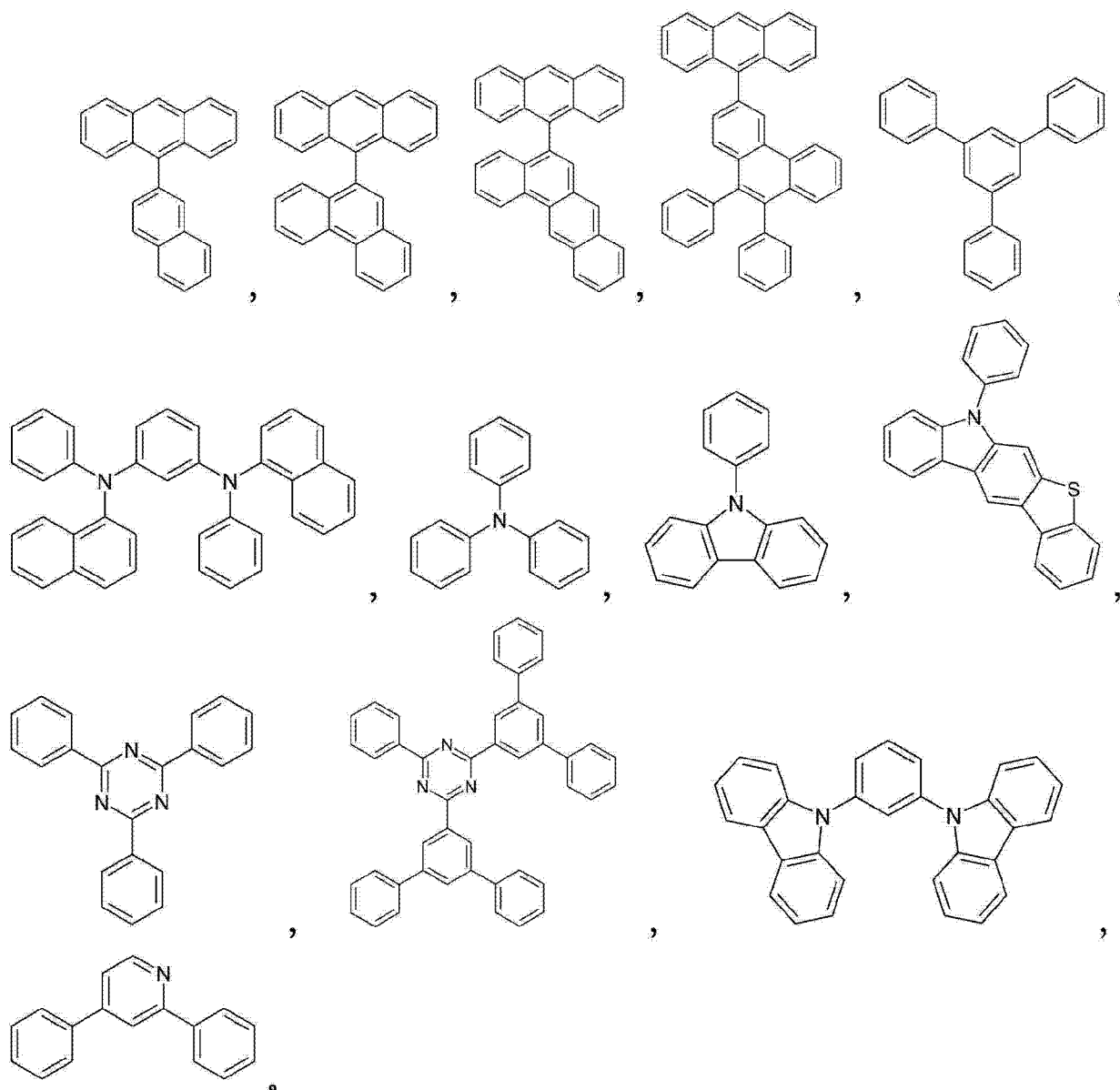
[0051] o 表示 0 或 1。p 表示 0-5, 特别是 0 或 1, 且和 $n+o+p$ 优选表示数 1。

[0052] 此外上述具有 5-24 个环原子的未取代芳基和 / 或杂芳基组的其它更复杂的未取代基础结构 (其中 - 芳基和 / 或杂芳基通过如上所述可选方案相互连接) 可由下式表示 :

[0053]



[0054]



[0055] R^2 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) $_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(O)R^3$ 、 $P(O)(R^3)_2$ 、 $S(O)R^3$ 、 $S(O)_2R^3$ 、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基，其中 Hal、烷基、芳基和环烷基具有以上给出的含义且 R^3 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。

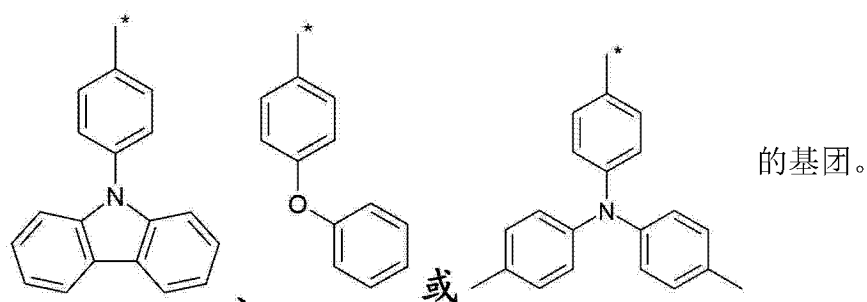
[0056] R^3 优选为 H 或烷基，其中烷基具有如上所述含义。

[0057] R^2 每种情况下相互独立地优选为 Hal、烷基、O- 烷基、O- 芳基、NH 烷基、 N (烷基) $_2$ 。其中 X 和 / 或 Y 被这组优选的 R^2 取代的式 I 化合物优选用作染料。 R^2 的定义中的烷基优选为具有 1-8 个 C 原子的直链或支化烷基，其也可任选为部分氟化的。特别优选的取代基 R^2 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、苯氧基、-F 或 -Br。

[0058] R^4 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、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(OR³)₂、C(O)R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基,其中 R³、Hal、烷基、芳基和环烷基具有以上给出的含义。R⁴优选为 H、Hal 或烷基,非常特别优选 H。R⁴的定义中的烷基优选为具有 1-8 个 C 原子的直链或支化烷基,其也可任选为部分氟化的。

[0059] 如果应用的焦点是用作荧光发射体,则关于 X 和 Y,每种情况下相互独立地优选选择具有 5-24 个环原子且未被取代或被 R²单取代或多取代的芳基和 / 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单独或多重地通过单键或 O 原子连接,其中 R²表示烷基,且烷基优选表示具有 1-4 个 C 原子的直链或支化烷基,特别是联苯、三联苯或式



[0060] 取代基 R¹优选为具有 1-4 个 C 原子的直链或支化烷基。

[0061] 取代基 R 优选为具有 1-4 个 C 原子的直链或支化烷基。

[0062] X 和 Y 各自相互独立地优选为具有 5-18 个环原子且未被取代或被 R² 单取代或多取代的芳基或杂芳基。

[0063] 如果应用的焦点是用作染料或用于保护皮肤和毛发以防光老化,特别是用作化妆品、药物、皮肤病制剂或日用品的组分,则对于 X 和 Y,每种情况下相互独立地优选选择选自苯基、萘基、蒽基、吡啶基、9-呋唑基-4-基、萘基、茚基、噻吩基、喹啉基、二苯并吡咯基的芳基或杂芳基,其未被取代或被 R²单取代或多取代。

[0064] 选自未被取代或被 R²单取代或多取代的苯基、萘基、蒽基、吡啶基或噻吩基的芳基或杂芳基特别优选用作染料或用于保护皮肤和毛发以防光老化。

[0065] 以其长波吸收最大值吸收波长为大于 410nm,特别优选大于 450nm,非常特别优选大于 490nm 的光的式 I 化合物特别优选作为染料。

[0066] 在式 I 化合物的情况下,X 和 Y 特别优选是相同的。

[0067] 优选的单独式 I 化合物及其双键异构体和光异构体或非常特别优选的单独式 I 化合物为:

[0068] (4Z, 6Z)-2-乙氧基-4,6-双[(4-甲氧基苯基)亚甲基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0069] (4Z, 6Z)-4,6-双[(3,4-二甲氧基苯基)亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0070] (4Z, 6Z)-4,6-双[(2,4-二甲氧基苯基)亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0071] (4Z, 6Z)-2-乙氧基-2-甲基-4,6-双[(2,4,5-三甲氧基苯基)亚甲基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0072] (4Z, 6Z)-2-乙氧基-2-甲基-4,6-双[(3,4,5-三甲氧基苯基)亚甲基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0073] (4Z, 6Z)-2-乙氧基-2-甲基-4,6-双[(4-辛氧基苯基)亚甲基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0074] (4Z, 6Z)-2-乙氧基-2-甲基-4,6-双[(4-苯氧基苯基)亚甲基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0075] (4Z, 6Z)-4,6-双[[4-(二丁基氨基)苯基]亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0076] 2-乙氧基-4,6-双-[1-(4-氟苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮, 2-乙氧基-4,6-双-[1-(4-三氟甲基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0077] 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-(2,4,6-三甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0078] 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-(2,3,4-三甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0079] 4,6-双-[1-联苯-4-基亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0080] 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-萘-2-基亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0081] 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-(1-甲基-1H-吡啶-3-基)亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0082] 2-乙氧基-4,6-双-[1-(9-乙基-9H-吡啶-3-基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0083] 4,6-双-[1-(4-二甲基氨基-2-甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0084] 4,6-双-[1-(4-二甲基氨基萘-1-基)亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0085] 2-乙氧基-4,6-双-[1-(4-溴苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0086] 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-噻吩-2-基亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0087] 4-[1-(4-二丁基氨基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-6-[1-(4-甲氧基-苯

基)-亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0088] 2-乙氧基-4,6-双-[1-(5-异丙基-3,8-二甲基甘菊环-1-基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0089] 4,6-双-[1-(4-唑啉-9-基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮,

[0090] 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-[1,1';3',1'']]三联苯-2'-基亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮,

[0091] 4,6-双-[1-[3-(二-对-甲苯基氨基)苯基]亚甲-(Z)-基]-2-甲氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0092] 如上所述或如优选所述本发明式 I 化合物具有非常好的溶解性和分散性,特别是在相对亲脂的非水性溶剂和溶剂混合物中。式 I 的染料因此为亲脂性的。颜色的特征是高耐光性、热和 pH 稳定性,以及高颜色强度和强烈的荧光性能。式 I 化合物本身也是耐光且热稳定的。式 I 化合物的另一优点是它们对表面,特别是含角蛋白表面如皮肤、毛发或指甲的直接上染性。其它可染色表面或基体的实例包括纸、棉、羊毛、塑料,例如基于聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚酰胺的,纤维素或玻璃,其中染料可在基体生产期间加入或可随后将基体染色。

[0093] 因此,此外,本发明涉及如上所述或如优选所述式 I 化合物作为染料的用途,其中还包括所排除的化合物的用途。一般而言,当讨论这些化合物的制备或其用途时,术语式 I 化合物涵盖所排除的化合物。

[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^2 如 COOH 基团、 SO_3H 基团或其相应的成盐基团如 $-\text{COOKt}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Kt}$ 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^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 。

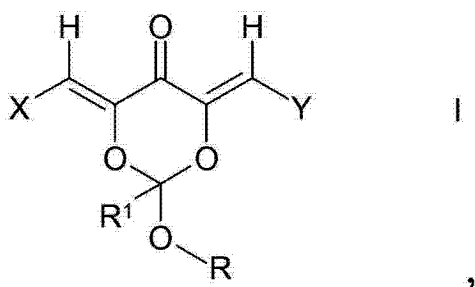
[0095] 染料特别适于染色皮肤、毛发或用于化妆品、药物或皮肤病制剂或日用品着色。

[0096] 式 I 化合物的另一优选用途是保护皮肤和毛发以防可见光导致的光老化。关于这点的科学知识例如描述于 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 或 UVA 过滤剂组合以产生在理想情况下可覆盖整个 UV 和 Vis 区的宽带保护体系。

[0097] 因此,此外,本发明涉及如上所述或如优选所述式 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中的用途。

[0098] 本发明还涉及制备式 I 化合物的方法:

[0099]



[0100] 其中：

[0101] R 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基，

[0102] R^1 表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基，

[0103] X 和 Y 各自相互独立地表示具有 5-24 个环原子的芳基或杂芳基，其为未被取代的或被 R^2 单取代或多取代；或者具有 5-24 个环原子的芳基和 / 或杂芳基组，其为未被取代或被 R^2 单取代或多取代，其中这组中的芳基和 / 或杂芳基各自相互独立地单独或多重地通过单键、双键、共轭双键、C 原子或者通过式 $(CHR^4)_n - (Het)_o - (CHR^4)_p$ 单元连接，

[0104] R^2 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、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(O)R^3$ 、 $P(O)(R^3)_2$ 、 $S(O)R^3$ 、 $S(O)_2R^3$ 、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基，

[0105] R^3 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，

[0106] R^4 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、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(O)R^3$ 、 $C(O)_2R^3$ 、 $P(O)(R^3)_2$ 、 $S(O)R^3$ 、 $S(O)_2R^3$ 、具有 2-20 个 C 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 C 原子和至少一个三键和任选一个或多个双键的直链或支化炔基，

[0107] 烷基表示具有 1-20 个 C 原子的直链或支化烷基，其可以被卤素部分或完全取代，

[0108] 环烷基表示具有 3-7 个 C 原子的环状饱和或部分不饱和环烷基，

[0109] 芳基表示具有 6-10 个 C 原子的芳基，其可被烷基、O 烷基、N(烷基)₂ 或 Hal 单取代或多取代，

[0110] Hal 表示 F、Cl、Br 或 I，

[0111] Het 表示 O、S、 $-N=N-$ 、NH 或 NR^2 ，

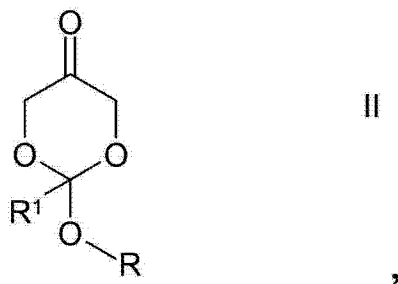
[0112] n 表示 0-5 的整数，

[0113] o 表示 0 或 1，

[0114] p 表示 0-5 的整数，

[0115] $n+o+p$ 表示至少为数 1，其特征在于使式 II 化合物：

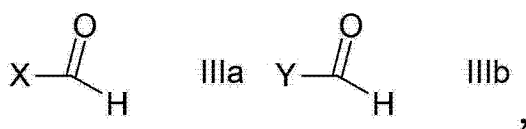
[0116]



[0117] 其中 R 和 R^1 具有以上给出或优选给出的含义，

[0118] 与式 IIIa 和 / 或 IIIb 化合物反应：

[0119]



[0120] 其中 X 和 Y 具有以上给出或优选给出的含义。

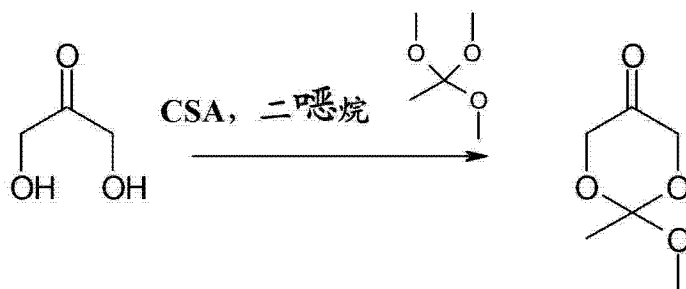
[0121] 所述式 II 化合物与至少一种式 IIIa 或 IIIb 化合物的反应根据合成化学领域技术人员已知的迈克尔加成(Michael addition)的条件进行。反应通常需要存在强碱,例如碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾,或强有机碱如二异丙基酰胺锂。优选使用碱金属氢氧化物。至少一种式 IIIa 或 IIIb 醛通常过量使用,但至少以关于式 II 化合物 1 当量使用。如果想要制备式 I 不对称化合物,则加入 2 种式 IIIa 和 / 或 IIIb 醛的混合物。如果两种醛的反应动力学非常不同,则相应的式 IIIa 和 / 或 IIIb 醛可根据其动力学单独地计量加入。

[0122] 可使用常规方法分离可能形成的任何式 I 化合物的混合物以得到分离的式 I 化合物。

[0123] 上述方法优选在 0-150℃ 的温度下,特别优选在所用溶剂的沸点下进行。用于所述反应的合适溶剂为醇如甲醇、乙醇、丁醇,和其它有机溶剂如二噁烷、叔丁基甲基醚、二氯甲烷、氯仿和甲苯。反应优选在乙醇中进行。

[0124] 如上所述式 II 化合物为市售的或可基于 JACS, 1997, 119, 2795-2803 中的公开制备。通常使二羟基丙酮与作为催化剂的樟脑磺酸和相应的乙酸酯如式 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OR})_3$ 的乙酸酯,其中 R 具有上述含义,例如三甲氧基原乙酸酯反应。在根据以下反应示意图与三甲氧基原乙酸酯反应的情况下,形成 2-甲基-2-甲氧基-1,3-二噁烷-5-酮:

[0125]



[0126] 其它原酸酯的使用还能合成其它式 II 化合物。原戊酸三甲酯(例如市售的)可与二羟基丙酮反应,得到其中 $\text{R}^1=\text{C}_4\text{H}_9$ 且 $\text{R}=\text{甲基}$ 的式 II 化合物。非市售的原酸酯可通过转化成相应的亚氨酸酯并随后醇解而由其相应的酰胺或氰化物转化成原酸酯。

[0127] 式 IIIa 或 IIIb 的醛通常为市售的或可通过已知方法,例如通过相应的格里纳德氏(Grignard)化合物与甲酸乙酯(HCO_2Et)反应而制备。

[0128] 通过上述方法制备的式 I 化合物可通过本领域技术人员充分已知的多种提纯方法,例如通过层析法或再结晶而提纯。

[0129] 如果式 I 化合物带有可转化成盐的取代基 R^2 如 COOH 或 SO_3H 基团,则式 I 化合物转化成盐例如在极性溶剂如甲醇、乙醇或异丙醇中例如通过加入碱或碱土金属氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐而进行。

[0130] 带有特别是选自 Hal 或 $\text{B}(\text{OR}_3)_2$ 的取代基 R^2 的上述本发明式 I 化合物可例如用作

制备相应共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物的共聚单体或者还用作树枝状聚合物的核心。此处聚合优选借助卤素官能进行。对该进一步转化而言优选的取代基 R^2 为 Cl、Br、I、 $B(OH)_2$ ，或相应的硼酸酯 $B(O\text{烷基})_2$ ，其中烷基优选表示具有 1-4 个 C 原子的直链或支化烷基，非常特别优选 $B(O\text{甲基})_2$ 。

[0131] 因此，此外，本发明涉及含有一种或多种式 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部位在式 I 化合物的至少一个基团 R^2 在反应以前所位于的位置上。

[0132] 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茛（例如根据 EP842208 或 W000/22026）、螺二茛（例如根据 EP707020、EP894107 或 EP04028865.6）、三芳基胺、对亚苯基（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）、茛并茛（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 / 或金属配合物，特别是邻位金属化的铈配合物。在此处应当明确指出聚合物还可含有多个选自上述组中的一种或多种的不同重复单元。

[0133] 此外，本发明涉及包含至少一种式 I 化合物的制剂。

[0134] 在本发明范围内，术语组合物或配制剂还与术语制剂同义使用。

[0135] 制剂可包括或包含、基本由或由所述必需或任选组分组成。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方法合成。

[0136] 除至少一种式 I 化合物外，制剂在此处还可包含适于化妆品、药物、皮肤病制剂或日用品的载体。合适的载体材料描述于下文中。

[0137] 本发明还涉及制备这类制剂的方法，其特征在于将至少一种式 I 化合物与至少一种适于化妆品、药物、皮肤病制剂或日用品的载体和任选助剂和 / 或填料混合，特别是分散和 / 或乳化和 / 或溶解。

[0138] 合适的助剂或填料描述于下文中。

[0139] 式 I 化合物为适于染色皮肤或毛发的染料，因此也可以为着色剂的组分。

[0140] 在优选的应用中，如上所述或如优选所述式 I 化合物可用在用于染色含角蛋白纤维，特别是染色人皮肤的组合物中，所述组合物选自例如有色定型组合物、有色吹干洗剂、有色吹干泡沫、有色漂洗、有色凝胶或有色乳霜。然而，它们也可存在于永久性毛发染色组合物中，例如多组分体系中。

[0141] 含角蛋白纤维优选意指人毛发、羊毛、毛皮或羽毛。然而，本发明化合物原则上还适于染色其它天然纤维，例如棉、黄麻、剑麻、亚麻或丝，或用于染色改性天然纤维，例如再生纤维素、硝基-、烷基-或羟烷基-或乙酰基纤维素。含角蛋白纤维特别优选为人毛发。

[0142] 用于染色如上所述含角蛋白纤维的相应组合物优选包含每种情况下基于总组合物 0.01 重量%以上且 10 重量%以下的量的式 I 化合物。优选用于染色含角蛋白纤维的组合物的特征在于它们包含每种情况下基于总组合物 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。

[0143] 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纤维，特别是人毛发的颜色。颜色变化可仅由于式 I 化合物而发生，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。

[0144] 如上所述包含至少一种式 I 化合物的用于染色含角蛋白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。如果预期或担心成分的不相容性的话,多组分体系中的分离是合适的。在这类体系的情况下,待使用的组合物由消费者恰在应用以前通过将组分混合而制备。

[0145] 此外,本发明涉及染色含角蛋白纤维的方法,其中将包含至少一种如上所述或作为优选所述式 I 化合物的用于染色含角蛋白纤维组合物至少每日一次或至少两次或多次顺序地应用于含角蛋白纤维上,在纤维上停留一段时间,通常约 20-45 分钟,随后再次冲洗掉或使用洗发水洗去。

[0146] 然而,也可进行含角蛋白纤维的预处理,然后应用包含至少一种式 I 化合物的组合物。

[0147] 此外,例如为了能够进行其它颜色调整,包含至少一种式 I 化合物的组合物可包含其它氧化染料组分。

[0148] 偶合剂组分通常容许通过显影剂组分的氧化形式至少一次取代偶合剂的化学基团。此处,共价键在偶合剂与显影剂组分之间形成。偶合剂优选为环上带有至少两个选自 (i) 任选取代氨基和 / 或 (ii) 羟基的基团的环状化合物。这些基团通过双键体系共轭。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。

[0149] 显影剂组分和偶合剂组分通常在此处彼此以近似摩尔量使用。如果摩尔使用也证明是有利的,则一定过量的各氧化染料前体不会不利,意指显影剂组分和偶合剂组分可以为 1:0.5-1:3,特别是 1:1-1:2 的摩尔比。

[0150] 合适的显影剂类型的氧化染料组分为对苯二胺及其衍生物。合适的对苯二胺类选自如下一种或多种化合物: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-羟乙基)-对苯二胺、4-N,N-双-(2-羟乙基)氨基-2-甲基苯胺、4-N,N-双-(2-羟乙基)氨基-2-氯苯胺、2-(2-羟乙基)-对苯二胺、2-(1,2-二羟乙基)-对苯二胺、2-氟-对苯二胺、2-异丙基-对苯二胺、N-(2-羟丙基)-对苯二胺、2-羟甲基-对苯二胺、N,N-二甲基-3-甲基-对苯二胺、N-乙基-N-2-羟乙基-对苯二胺、N-(2,3-二羟丙基)-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-1,4-二烷及其生理耐受盐。其它合适的对苯二胺衍生物选自至少一种如下化合物:对苯二胺、对甲苯二胺、2-(2-羟乙基)-对苯二胺、2-(1,2-二羟乙基)-对苯二胺、N,N-双-(2-羟乙基)-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-对苯二胺和这些化合物的生理耐受盐。

[0151] 可使用的其它合适显影剂组分为含有至少两个被氨基和 / 或羟基取代的芳族环的化合物。其它合适的显影剂组分特别选自至少一种如下化合物:N,N'-双-(2-羟乙基)-N,N'-双-(4'-氨基苯基)-1,3-二氨基丙-2-醇、N,N'-双-(2-羟乙基)-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-氨基苄基) 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盐。其它合适的双环显影剂组分选自 N,N'-双-(2-羟乙基)-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盐中的一种。

[0152] 此外,可使用对氨基苯酚衍生物或其生理耐受盐中的一种作为显影剂组分。优选的对氨基苯酚类为对氨基苯酚、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-羟基甲基苯酚、4-氨基-2-(2-羟基乙氧基) 苯酚、4-氨基-2-甲基苯酚、4-氨基-2-羟基甲基苯酚、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-羟乙基氨基甲基) 苯酚、4-氨基-2-(1,2-二羟乙基) 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-(1,2-二羟乙基) 苯酚和 4-氨基-2-(二乙基氨基甲基) 苯酚。

[0153] 此外,显影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。

[0154] 此外,显影剂组分可选自杂环显影剂组分,例如嘧啶衍生物、吡唑衍生物、吡唑并嘧啶衍生物或其生理耐受盐。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。其它合适的吡唑衍生物为选自如下的化合物:4,5-二氨基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(2-羟乙基) 吡唑、3,4-二氨基吡唑、4,5-二氨基-1-(4'-氯苄基) 吡唑、4,5-二氨基-1,3-二甲基吡唑、4,5-二氨基-3-甲基-1-苯基吡唑、4,5-二氨基-1-甲基-3-苯基吡唑、4-氨基-1,3-二甲基-5-胍基吡唑、1-苄基-4,5-二氨基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-3-叔丁基-1-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-叔丁基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-(2-羟乙基)-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-甲基吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-(4-甲氧基苯基) 吡唑、4,5-二氨基-1-乙基-3-羟基甲基吡唑、4,5-二氨基-3-羟基甲基-1-甲基吡唑、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盐,但特别是 4,5-二氨基-1-(2-羟乙基) 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]嘧及其生理耐受盐及其互变形式。

[0155] 其它合适的显影剂组分选自至少一种如下化合物：对苯二胺、对甲苯二胺、2-(2-羟乙基)-对苯二胺、2-(1,2-二羟乙基)-对苯二胺、N,N-双-(2-羟乙基)-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盐。此处,其它合适的显影剂组分为对甲苯二胺、2-(2-羟乙基)-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-羟乙基)吡唑及其生理耐受盐。

[0156] 显影剂组分优选以每种情况下基于总着色剂0.0001-10重量%,优选0.001-5重量%的量使用。

[0157] 合适的偶合剂类型的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、单羟基吡啶啉衍生物和/或单氨基吡啶啉衍生物、吡啶啉酮衍生物,例如1-苯基-3-甲基吡唑-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。

[0158] 可使用的其它偶合剂组分,例如间-氨基苯酚或其衍生物,优选选自至少一种如下化合物: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'-羟乙基)氨基-2-甲酚、3-二乙基氨基苯酚、N-环戊基-3-氨基苯酚、1,3-二羟基-5-(甲基阿米基)苯(amitio:阿米基)、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盐。

[0159] 可使用的其它偶合剂组分,例如3-二氨基苯或其衍生物优选选自至少一种如下化合物: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'-羟乙基氨基)苯、1,3-双(2,4-二氨基苯基)丙烷、2,6-双(2'-羟乙基氨基)-1-甲基苯、2-({3-[(2-羟乙基)氨基]-4-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟乙基)氨基]-2-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟乙基)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'-羟乙基)氨基苯及其生理耐受盐。

[0160] 可使用的其它偶合剂组分,例如邻-二氨基苯或其衍生物选自至少一种如下化合

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盐。

[0161] 可使用的其它偶合剂组分,例如二-或三羟基苯及其衍生物优选选自至少一种如下化合物: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、焦棓酚和1,2,4-三羟基苯。

[0162] 可使用的其它偶合剂组分,例如吡啶衍生物选自至少一种如下化合物: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盐。

[0163] 适用作偶合剂组分的含有至少一个羟基的萘衍生物选自至少一种如下化合物:1-萘酚、2-甲基-1-萘酚、2-羟基甲基-1-萘酚、2-羟乙基-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。

[0164] 适用作偶合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盐。

[0165] 适用作偶合剂组分的吡啶啉(indoline)衍生物优选选自4-羟基吡啶啉、6-羟基吡啶啉和7-羟基吡啶啉及其生理耐受盐。

[0166] 适用作偶合剂组分的嘧啶衍生物选自至少一种如下化合物: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盐。

[0167] 合适的偶合剂组分选自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-羟乙基氨基)苯、1,3-双(2,4-二氨基苯基)丙烷、2,6-双(2'-羟乙基氨基)-1-甲基苯、2-({3-[(2-羟乙基)氨基]-4-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟乙基氨基)-2-甲氧基-5-甲基苯基}氨基)乙醇、2-({3-[(2-羟乙基)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-羟基吡啶啉、6-羟基吡啶啉、7-羟基吡啶啉,或这些化合物的混合物,或其生理耐受盐。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'-羟乙基氨基)苯、2-氨基-3-羟基吡啶和1-萘酚及其生理耐受盐中的一种。

[0168] 偶合剂组分优选以每种情况下基于总组合物0.0001-10重量%,优选0.001-5重量%的量使用。

[0169] 此外,本发明组合物可包含至少一种其它直接染料。这些为直接吸附在毛发上且

不需要氧化方法以形成颜色的染料。直接染料通常为硝基苯二胺、硝基氨基苯酚、偶氮染料、蒽醌或蒽酚。

[0170] 直接染料每种情况下优选以基于总制剂 0.001-20 重量 % 的量使用。直接染料的总量优选为至多 20 重量 %。

[0171] 直接染料可分成阴离子直接染料、阳离子直接染料和非离子直接染料。

[0172] 优选的阴离子直接染料为以国际名 (INCI) 或商品名酸性黄 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 和酸性黑 52 已知的化合物。

[0173] 此处优选的阳离子直接染料为：

[0174] (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，

[0175] (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

[0176] (c) 包含含有至少一个季氮原子的杂环的直接染料，例如如 EP-A2-998908 的权利要求 6-11 所述，通过引用明确地将其并入本文中。

[0177] 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。

[0178] 此外，所用直接染料还可以为天然存在的染料，例如如在红指甲花 (red henna)、中性指甲花 (neutral henna)、黑指甲花 (black henna)、甘菊花 (camo-mile blossom)、檀香木 (sandalwood)、红茶 (black tea)、药炭鼠李皮 (alder buckthorn bark)、鼠尾草 (sage)、苏木 (logwood)、茜草根 (madder root)、儿茶 (catechu)、色草 (sedre) 和紫草根 (alkanet root) 中存在的。

[0179] 改变颜色的其它可能性通过使用包含所谓的含氧染料前体的着色剂提供。第一类含氧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)。第二类含氧染料前体通过 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又选自如下化合物：伯或仲芳族胺、含氮杂环化合物和芳族羟基化合物。该第二类称为组分 (Oxo2)。上述组分 (Oxo1) 和 (Oxo2) 通常本身不是染料，因此各自单独采用时不适于染色含角蛋白纤维。它们组合地在非氧化方法中形成染料，所谓的含氧染色 (oxo dyeing)。所得染色在一些情况下具有在含角蛋白纤维上与氧化染色的那些可比的色牢度。

[0180] 所用含氧染料前体优选为组合：

[0181] - 至少一种含有至少一个反应性羰基的化合物 (组分 (Oxo1)) 与至少一种化合物 (组分 Oxo2)，

[0182] - 选自 (Oxo2a) CH- 酸性化合物的化合物和 / 或选自 (Oxo2b) 含有伯或仲氨基或羟基的化合物的化合物，所述含有伯或仲氨基或羟基的化合物选自至少一种如下化合物：伯或仲芳族胺、含氮杂环化合物和芳族羟基化合物。

[0183] 在本发明范围内作为组分 (Oxo1) 的反应性羰基化合物含有至少一个羰基作为与组分 (Oxo2) 反应，同时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 / 或至少一个酮基团，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经以使得所衍生羰基的碳原子仍存在与组分 (Oxo2) 的反应性的方式衍生或掩蔽的化合物作为组分 (Oxo1)。这些衍生物优选为如下组分在反应性羰基化合

物的羰基的碳原子上的加成化合物：

[0184] a) 胺及其衍生物, 形成亚胺或肟作为加成化合物,

[0185] b) 醇, 形成缩醛或缩酮作为加成化合物,

[0186] c) 水, 形成水合物作为加成化合物,

[0187] (在 c) 的这种情况下, 组分 (0xo1) 衍生自醛)。

[0188] 用于含氧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 / 或茚甲醛和 / 或上述醛的至少一种衍生物, 其特别带有一个或多个羟基、烷氧基或氨基取代基。

[0189] CH- 酸性化合物通常被认为是带有键合于脂族碳原子上的氢原子的化合物, 其中由于吸电子取代基, 将相应的碳-氢键活化。原则上, CH- 酸性化合物的选择不受限, 条件是在与组分 (0xo1) 的反应性羰基化合物缩合以后得到人眼可见着色的化合物。根据本发明, 这些优选为含有芳族和 / 或杂环基的 CH- 酸性化合物。杂环基又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。

[0190] 组分 (0xo2a) 的含氧染料前体的 CH- 酸性化合物非常特别优选选自至少一种如下化合物: 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-呋喃基)-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-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-酰基)乙腈、8-坎那乙酰-7-甲氧基-4-甲基香豆素 (8-canacetyl-7-methoxy-4-methylcoumarin)、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-硫代嘧啶鎓硫酸氢盐。

[0191] 此外, 所用组分 (0xo2b) 可以为至少一种含有至少一个伯或仲氨基和 / 或至少一个羟基的氧化染料前体。优选合适的代表在氧化染料前体的解释下给出。然而, 根据本发明优选组分 (0xo2) 的化合物仅选自 CH- 酸性化合物。

[0192] 如果使用的话, 组分 (0xo1) 和组分 (0xo2) 的上述化合物每种情况下优选以基于 100g 总组合物 0.03-65 毫摩尔, 特别是 1-40 毫摩尔的量使用。

[0193] 包含至少一种如上所述式 I 化合物的染发用组合物特别优选还包含过氧化氢。用于染色和任选同时亮化含角蛋白纤维的这类组合物特别优选为包含 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 (作为 100% H_2O_2 计算) 的那些。

[0194] 过氧化氢还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、过尿素钠、聚乙烯吡咯烷酮 nH_2O_2 (n 为大于 0 的正整数)、过氧化脲和过氧化三聚氰胺。

[0195] 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定规格,另一方面由所需效果确定;优选使用 6-12% 水溶液。

[0196] 对于借助基体如毛发的亮化或漂白的颜色变化,除氧化剂外,至少一种漂白增强剂优选还用于化妆品组合物中。

[0197] 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:

[0198] (BV-i) 在过水解条件下产生脂族过氧羧酸和 / 或任选取代的过苯甲酸的化合物,

[0199] 和 / 或

[0200] (BV-ii) 碳酸盐和 / 或碳酸氢盐,

[0201] 和 / 或

[0202] (BV-iii) 有机碳酸盐,

[0203] 和 / 或

[0204] (BV-iv) 羧酸,

[0205] 和 / 或

[0206] (BV-v) 过氧化物。

[0207] 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任何过氧化氢在其它组分上的加成产物,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氧二硫酸盐、过硫酸盐、过氧二磷酸盐(特别是过氧二硫酸铵、过氧二硫酸钾、过氧二硫酸钠、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)。在也可组合使用的这些过氧化物中,根据本发明优选过氧二硫酸盐,特别是过氧二硫酸铵。此处优选还包含 0.01-2 重量%至少一种固体过氧化物的染色和任选同时亮化角蛋白纤维用组合物,所述过氧化物选自铵、碱金属和碱土金属过硫酸盐、过氧一硫酸盐和过氧二硫酸盐,其中优选的组合物包含优选选自过氧二硫酸钠和 / 或过氧二硫酸钾和 / 或过氧二硫酸铵的过氧二硫酸盐,且其中优选的组合物包含至少两种不同的过氧二硫酸盐。

[0208] 此外,优选过硫酸盐,特别是称为 Caro 盐的过氧硫酸钾、硫酸氢钾和硫酸钾的混合物。

[0209] 漂白增强剂优选以每种情况下基于即用组合物 5-30 重量%的量,特别是以 8-20 重量%的量存在于化妆品组合物中。

[0210] 此外,证明有利的是着色剂和 / 或亮化组合物包含非离子表面活性物质。

[0211] 此处优选 HLB 值为 5.0 或更大的表面活性物质。关于 HLB 值的定义,明确参考 Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika 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 and Kosmetik [Pocketbook of Modern Perfumery and Cosmetics], 第 4 版, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. Stuttgart, 1974, 第 466-474 页以及其中引用的原稿中的注释。

[0212] 由于简单的加工性,此处特别优选的非离子表面活性物质为以纯形式作为固体或液体市售的物质。就这点而言,纯度的定义不涉及化学纯化合物。而是,特别是在天然产物

的情况下,可使用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,如在基于天然脂肪和油的产物的情况下所得到的。在烷氧化产物的情况下,也通常存在具有不同烷氧化程度的混合物。就这点而言,术语纯度而是涉及这一事实:所选择的物质优选不含溶剂、增量剂和其它异物。

[0213] 作为其它组分,本发明组合物可包含基于总组合物 0.5-10 重量%,优选 1-5 重量%的量的至少一种铵化合物作为毛发着色剂,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。

[0214] 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:

[0215] - 非离子聚合物,例如乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸乙烯酯共聚物、聚乙烯 吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮-乙酸乙烯酯共聚物和聚硅氧烷,

[0216] - 阳离子聚合物,例如季化纤维素醚、含有季基团的聚硅氧烷、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、硫酸二乙酯-季化甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-乙烯基吡咯烷酮共聚物、乙烯基吡咯烷酮-咪唑啉~~鎓~~甲氯化物共聚物和季化聚乙烯醇,

[0217] - 两性离子聚合物和两性聚合物,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,

[0218] - 阴离子聚合物,例如聚丙烯酸、交联聚丙烯酸、乙酸乙烯酯-巴豆酸共聚物、乙烯基吡咯烷酮-丙烯酸乙烯酯共聚物、乙酸乙烯酯-马来酸丁酯-丙烯酸异冰片酯共聚物、甲基乙烯醚-马来酸酐共聚物和丙烯酸-丙烯酸乙酯-N-叔丁基丙烯酰胺三元共聚物,

[0219] - 增稠剂,例如琼脂(agar-agar)、瓜尔胶(guar gum)、藻酸盐、黄原胶(xanthan gum)、阿拉伯树胶(gum arabic)、刺梧桐树胶(karaya gum)、稻子豆粉(carob seed flour)、亚麻子胶(linseed gums)、葡聚糖、纤维素衍生物如甲基纤维素、羟烷基纤维素和羧甲基纤维素、淀粉馏分和衍生物如直链淀粉、支链淀粉和糊精、粘土如膨润土或完全合成水解胶体如聚乙烯醇,

[0220] - 结构剂,例如马来酸和乳酸,

[0221] - 毛发调理化合物,例如磷脂如大豆卵磷脂、蛋卵磷脂和脑磷脂,

[0222] - 蛋白水解产物,特别是弹性蛋白、胶原蛋白、角蛋白、乳蛋白、大豆蛋白和小麦蛋白水解产物、其与脂肪酸的缩合产物和季化蛋白水解产物,

[0223] - 芳香油、二甲基异山梨醇和环糊精,

[0224] - 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,

[0225] - 改善纤维结构的活性化合物,特别是单-、二-和低聚糖,例如葡萄糖、半乳糖、左旋糖、果糖和乳糖,

[0226] - 季胺,例如甲基-1-烷基酰氨基乙基-2-烷基咪唑~~鎓~~甲硫酸盐,

[0227] - 消泡剂,例如硅氧烷,

[0228] - 用于组合物着色的染料,

[0229] - 去头屑活性化合物,例如 Piroctone Olamine、Zink Omadine 和氯咪巴唑

(climbazole),

[0230] - 光防护剂,特别是衍化二苯甲酮、肉桂酸衍生物和三嗪,

[0231] - 用于调节 pH 的物质,例如常规酸,特别是可食用酸和碱,

[0232] - 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,

[0233] - 维生素、前维生素和维生素前体,特别是组 A、B₃、B₅、B₆、C、E、F 和 H 的那些,

[0234] - 植物提取物,例如来自绿茶 (green tea)、橡树皮 (oak bark)、荨麻 (stinging nettles)、金缕梅 (witch hazel)、啤酒花 (hops)、甘菊 (camomile)、牛蒡根 (burdock root)、马尾 (horsetail)、山楂 (hawthorn)、菩提花 (linden blossom)、杏仁 (almonds)、芦荟 (aloe vera)、云杉针叶 (spruce needles)、七叶树 (horse chestnut)、檀香木 (sandalwood)、刺柏 (juniper)、椰子 (coconut)、芒果 (mango)、杏树 (apricot)、酸橙 (lime)、小麦 (wheat)、藤梨 (kiwi)、甜瓜 (melon)、橙子 (orange)、柚子 (grapefruit)、鼠尾草 (sage)、迷迭香 (rosemary)、桦树 (birch)、锦葵 (mallow)、杜鹃花 (cuckoo flower)、野百里香 (wild thyme)、洋葶草 (yarrow)、百里香 (thyme)、蜜蜂花 (lemon balm)、匍匐芒柄花 (restharrow)、款冬 (coltsfoot)、药蜀葵 (marshmallow)、分生组织 (meristem)、人参 (ginseng) 和生姜根 (ginger root) 的提取物,

[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] - 配合剂,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、丙二醇一乙醚、碳酸盐、碳酸氢盐、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,例如乙二醇单-和二硬脂酸酯和 PEG-3 二硬脂酸酯,

[0243] - 颜料,

[0244] - 用于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本发明制剂中,所述制剂包含至少一种式 I 化合物和适于化妆品、药物、皮肤病制剂或日用品的载体,其可用于例如用于染色皮肤或其中制剂因而待着色。关于这类制剂的成分不存在限制。

[0248] 在优选实施方案中,至少一种具有作为优选所定义或指出的取代基的式 I 化合物或优选的各个化合物通常以 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%的量用于本发明制剂中以染色皮肤或其它基体以及染色制剂本身。本领域技术人员在取决于制剂的意欲作用相应地选择量方面毫不困难。

[0249] 另外,本发明式 I 化合物可用于染色日用品,特别是透明包装的日用品。日用品包括例如洗餐具组合物、清洁组合物和洗涤剂以及用于房间、汽车和卫生间的空气清洗剂。

[0250] 此外,根据本发明包含至少一种式 I 化合物的所述化妆品制剂、皮肤病制剂、药物制剂或日用品还可包含有色颜料,其中颜料的层结构不受限制。

[0251] 有色颜料应优选为在使用 0.5-5 重量 % 时,为皮肤色泽或呈褐色的。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,制剂还可包含其它有机 UV 过滤剂,所谓的亲水或亲脂性防晒过滤剂,其在 UVA 区和 / 或 UVB 区和 (/ 或 IR 和 / 或 VIS 区 (吸收剂) 中是有效的。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-A0 487 404 和 W02009/077356 中。所述 UV 过滤剂通常根据 INCI 命名法命名。

[0253] 特别合适的组合为:

[0254] 对-氨基苯甲酸及其衍生物:PABA、乙基 PABA、乙基二羟基丙基 PABA、乙基己基二甲基 PABA,例如以名称“Escalol507”由 ISP 出售的;甘油基 PABA、PEG-25PABA,例如以名称“UvinulP25”由 BASF 出售的。

[0255] 水杨酸酯:以名称“Eusolex HMS”由 Merck 出售的 Homosalate;水杨酸乙基己酯,例如以名称“Neo Heliopan OS”由 Symrise 出售的;二丙二醇水杨酸酯,例如以名称“Dipsal”由 Scher 出售的;TEA 水杨酸酯,例如以名称“Neo Heliopan TS”由 Symrise 出售的。

[0256] β, β -二苯基丙烯酸酯衍生物:氰双苯丙烯酸辛酯 (Octocrylene),例如以名称“**Eusolex**[®] OCR”由 Merck 出售,以名称“UvinulN539”由 BASF 出售的;Etocrylene,例如以名称“Uvinul N35”由 BASF 出售的。

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

[0258] 亚苄基樟脑衍生物:3-亚苄基樟脑,例如以名称“Mexoryl SD”由 Chimex 出售的;4-甲基亚苄基樟脑,例如以名称“Eusolex 6300”由 Merck 出售的;亚苄基樟脑磺酸,例如以名称“Mexoryl SL”由 Chimex 出售的;樟脑苯扎铵甲基硫酸盐 (Camphor benzalkonium methosulfate),例如以名称“Mexoryl SO”由 Chimex 出售的;对苯二亚甲基二樟脑磺酸,例如以名称“Mexoryl SX”由 Chimex 出售的;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:苯基苯并咪唑磺酸,例如以名称“Eusolex232”由 Merck 出售的;苯基二苯并咪唑四磺酸二钠,例如以名称“Neo Heliopan AP”由 Symrise 出售的。

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

[0261] 三嗪衍生物:乙基己基三嗪酮,例如以名称“Uvinul T150”由 BASF 出售的;二乙基

己基丁酰氨基三嗪酮,例如以名称“Uvasorb HEB”由 Sigma 3V 出售的;2,4,6-三(二异丁基4'-氨基亚苄基丙二酸酯)-s-三嗪或2,4,6-三-(联苯)-1,3,5-三嗪。

[0262] 邻氨基苯甲酸苯胺(Anthraniline)衍生物:邻氨基苯甲酸薄荷酯,例如以名称“Neo Heliopan MA”由 Symrise 出售的。

[0263] 咪唑衍生物:乙基己基二甲氧基亚苄基二氧代咪唑啉丙酸酯。

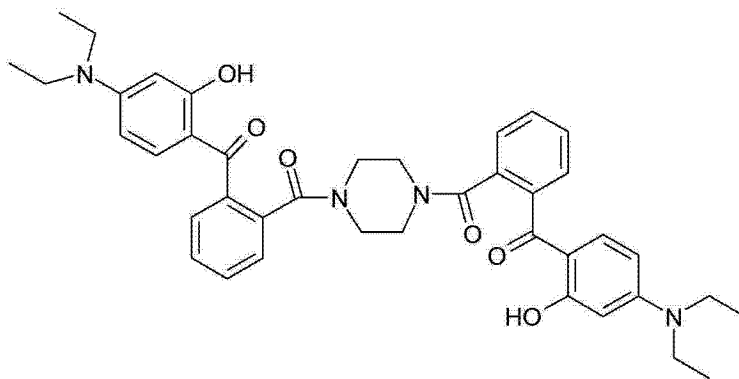
[0264] 亚苄基丙二酸酯衍生物:含有亚苄基丙二酸酯官能团的聚有机硅氧烷,例如聚硅氧烷-15,例如以名称“Parsol SLX”由 Hoffmann LaRoche 出售的。

[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: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,例如以名称 Uvasorb K2A 由 Sigma 3V 出售的,和包含它的混合物。

[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] 除如上所述式 I 化合物和如果合适的话其它有机 UV 过滤剂外,制剂可包含其它无机 UV 过滤剂,所谓的颗粒 UV 过滤剂。

[0273] 与颗粒 UV 过滤剂的这些组合可作为粉末以及作为以下类型的分散体或糊。

[0274] 此处都优选选自如下的那些:二氧化钛,例如经涂覆的二氧化钛(例如 **Eusolex**[®] T-2000、**Eusolex**[®] T-AQUA、**Eusolex**[®] T-AVO、**Eusolex**[®] T-醇 EO), 锌氧化物(例如 **Sachtotec**[®]), 铁氧化物或者还有铈氧化物和/或锆氧化物。

[0275] 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。

[0276] 还可优选制剂包含已通过常规方法后处理的无机 UV 过滤剂,例如如 Cosmetics&Toiletries,1990 年 2 月,第 105 卷,第 53-64 页所述。此处可选择如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(特别是胶原蛋白或弹性蛋白)、链烷醇胺、二氧化硅、氧化铝、其它金属氧化物、磷酸盐如六偏磷酸钠,或甘油。

[0277] 此处优选使用的颗粒 UV 过滤剂为:

[0278] - 未处理二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品 Microtitanium Dioxide MT 500B;来自 Degussa 的二氧化钛 P25,

[0279] - 用氧化铝和二氧化硅后处理的经后处理微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT 100 SA”;或来自 Uniqema 的产品“Tioveil Fin”,

[0280] - 用氧化铝和/或铝硬脂酸盐/铝月桂酸盐后处理的经后处理的微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的 Microtitanium Dioxide MT100T、来自 Merck 的 Eusolex T-2000,

[0281] - 用氧化铁和/或铁硬脂酸盐后处理的经后处理的微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT100F”,

[0282] - 用二氧化硅、氧化铝和硅氧烷后处理的经后处理的微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT 100 SAS”,

[0283] - 用六偏磷酸钠处理的经后处理的微粉化二氧化钛,例如来自 Tayca 的产品“Microtitanium Dioxide MT150W”。

[0284] 待组合使用的经处理的微粉化二氧化钛也可用如下组分后处理:

[0285] - 辛基三甲氧基硅烷;例如来自 Degussa 的产品 Tego Sun T805,

[0286] - 二氧化硅;例如来自 DSM 的产品 Parsol T-X,

[0287] - 氧化铝和硬脂酸;例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan M160,

[0288] - 铝和甘油;例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan,

[0289] - 铝和硅油;例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan M262,

[0290] - 六偏磷酸钠和乙烯基吡咯烷酮,

[0291] - 聚二甲基硅氧烷;例如来自 Cardre 的产品 70250Cardre UF Ti02SI3,

[0292] - 聚二甲基氢硅氧烷,例如来自 Color Techniques 的产品 Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic,

[0293] 此外,与以下产品的组合也是有利的:

[0294] - 未经处理的锌氧化物,例如来自 BASF(Sunsmart) 的 Z-Cote、来自 Elementis 的 Nanox,

[0295] - 经后处理的锌氧化物,例如如下产品:

[0296] ○来自 Toshiba 的“Zinc Oxide CS-5”(用聚甲基氢硅氧烷后处理的 ZnO)

[0297] ○来自 Nanophase Technologies 的 Nanogard Zinc Oxide FN

[0298] ○来自 Shin-Etsu 的“SPD-Z1”(分散于环二甲基硅氧烷中的用硅氧烷接枝丙烯酸聚合物后处理的 ZnO)

[0299] ○来自 ISP 的“Escalol Z100”(分散于甲氧基肉桂酸乙基己酯/PVP-十六烯/聚

甲基硅氧烷共聚物混合物中的经氧化铝后处理的 ZnO)

[0300] ○来自 Fuji Pigment 的“Fuji ZNO-SMS-10”(用二氧化硅和聚甲基倍半硅氧烷后处理的 ZnO)

[0301] ○未经处理的二氧化铈微颜料,例如以名称“Colloidal Cerium Oxide”来自 Rhone Poulenc

[0302] ○以名称 Nanogar 来自 Arnaud 的未经处理和 / 或经后处理的铁氧化物。

[0303] 例如,也可使用各种金属氧化物如用和不用后处理的二氧化钛和二氧化铈的混合物,例如来自 Ikeda 的产品 Sunveil A。另外,也可使用氧化铝、二氧化硅和经硅氧烷后处理的二氧化钛的混合物、锌氧化物混合物,例如来自 Sachtleben 的产品 UV-Titan M261,与本发明 UV 防护剂组合。

[0304] 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。

[0305] 通过一种或多种具有 UV 过滤剂作用的所述化合物的组合,可使对抗 UV 辐射的有害作用的防护作用最佳化。

[0306] 所有所述 UV 过滤剂也可以以包封形式使用。特别有利的是使用包封形式的有机 UV 过滤剂。因此,可优选一种或多种上述 UV 过滤剂为包封形式。此处有利的是胶囊小到以致肉眼不能观察到它们。为实现上述效果,此外需要胶囊充分稳定且不将被包封的活性化合物(UV 过滤剂)释放到环境中,或者仅小程度地如此做。

[0307] 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、防肥胖活性化合物、自晒黑物质、亮肤活性化合物或维生素。

[0308] 此外,本发明染料可与如 W02009/098139 中系统地列出的所有活性化合物和助剂组合。特别地,这些物质术语其中所提到的使用类别“保湿剂和湿润剂”、“脱皮剂”、“改善屏障作用的试剂”、“脱色剂”、“抗氧化剂”、“皮肤松弛或皮肤抗收缩试剂”、“抗糖基化剂”、“用于刺激真皮和 / 或表皮大分子合成和 / 或防止它们降解的试剂”、“用于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”、“促进角质皮成熟的试剂”、“NO 合成酶抑制剂”、“外周型苯二氮杂受体 (PBR) 拮抗剂”、“用于提高皮脂腺活性的试剂”、“用于刺激细胞能量代谢的试剂”、“张紧剂”、“脂肪重构剂”、“细化剂”、“用于促进皮肤微循环的试剂”、“镇静剂或抗刺激药”、“sebo- 调节或抗脂溢药”、“收敛药”、“愈合药”、“消炎药”、“防痤疮药”。

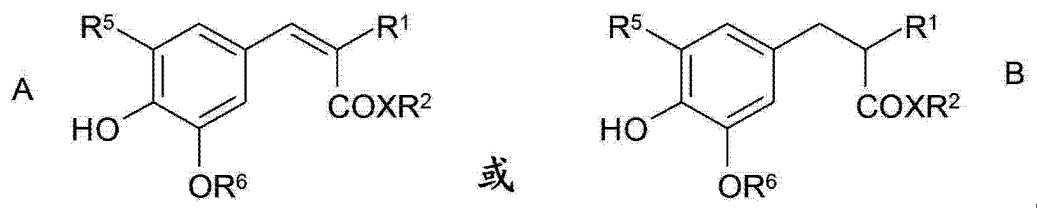
[0309] 如果制剂包含一种或多种抗氧化剂,则制剂对氧化应力或对自由基作用的保护作用可改善,本领域技术人员在选择适当地快速或延时作用的抗氧化剂方面毫不困难。

[0310] 从专业文献中已知可用作抗氧化剂的许多认可物质,例如氨基酸(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、胱胺和糖基,其 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),和非常低耐受剂量(例如 pmol 至 μ mol/kg)的亚砷亚胺化合物(例如丁硫氨酸亚砷亚胺、半胱氨酸亚砷亚胺、丁硫氨

酸砷、戊-、己-和庚硫氨酸亚砷亚胺),以及(金属)螯合剂(例如 α -羟基脂肪酸、棕榈酸、植酸、乳铁蛋白), 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(例如维生素E乙酸酯),维生素A和衍生物(例如维生素A棕榈酸酯),和苯偶姻树脂的松柏基苯甲酸酯,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,五羟黄酮,尿酸及其衍生物,甘露糖及其衍生物,锌及其衍生物(例如 ZnO 、 ZnSO_4),硒及其衍生物(例如硒代蛋氨酸),芪及其衍生物(例如均二苯乙烯氧化物、反-均二苯乙烯氧化物)。

[0311] 合适抗氧化剂还有式A或B化合物:

[0312]



[0313] 其中:

[0314] R^1 可选自 $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^4)_2$,

[0315] X表示O或 NH' ,

[0316] R^2 表示具有1-30个C原子的线性或支化烷基,

[0317] R^3 表示具有1-20个C原子的线性或支化烷基,

[0318] R^4 每种情况下相互独立地表示H或具有1-8个C原子的线性或支化烷基,

[0319] R^5 表示H或具有1-8个C原子的线性或支化烷基或者具有1-8个C原子的线性或支化烷氧基,且

[0320] R^6 表示具有1-8个C原子的线性或支化烷基,优选2-(4-羟基-3,5-二甲氧基苄基)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)。

[0321] 此外,优选与2-(4-羟基-3-甲氧基苄基)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(氢化二异丙基亚香兰基丙二酸酯)的组合。类似情况适用于相应的双乙基酯。

[0322] 抗氧化剂的混合物也适用于本发明化妆品制剂中。已知和商业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**Oxynex**[®] 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**Oxynex**[®] 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 **Oxyner**[®] LM) 或丁基羟基甲苯 (BHT)、L-(+)-抗坏血酸棕榈酸酯和柠檬酸 (例如 **Oxyner**[®] 2004)。这类抗氧化剂通常以 1000:1-1:1000 的重量比, 优选以 100:1-1:100 的重量 % 比用于具有本发明化合物的这类组合中。

[0323] 在可根据本发明使用的酚类中, 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效果描述于 K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I. M. C. M. Rietjens; Current Topics in Biophysics 2000, 24(2), 101-108 中, 其中观察到含有与 3', 4'-或 6, 7-或 7, 8-位上的酮官能或 OH 基团相邻的 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。

[0324] 通常提到五羟基黄酮 (儿茶素 (cyanidanol), Cyanidenolon 1522, 槲黄素, 槲皮素 (sophoretin), 栎精 (ericin), 3, 3', 4', 5, 7-五羟基黄酮) 作为特别有效的抗氧化剂类别 (genannt) (例如 C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, Trends in Plant Science 1997, 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 & Medicine 2001, 31(7), 869-881 研究了羟基黄酮的抗氧化剂作用的 pH 相关性。在所研究的结构中, 五羟基黄酮显示出在整个 pH 范围内的最高活性。

[0325] 合适的防老化活性化合物, 特别是用于护肤制剂的, 优选为所谓的相容性溶质。这些为植物或微生物渗透压调节中所涉及的并可与这些有机体分离的物质。上位术语相容性溶质在此处还包括德国专利申请 DE-A-10133202 所述的渗透剂。合适的渗透剂例如为多元醇、甲基胺化合物和氨基酸及其各自的前体。在德国专利申请 DE-A-10133202 意义上的渗透剂特别意指选自如下的物质: 多元醇, 例如肌醇、甘露糖醇或山梨糖醇, 和 / 或下文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剂的化合物。

[0326] 优选根据本发明使用的相容性溶质为选自如下的物质: 嘧啶羧酸 (例如四氢甲基嘧啶羧酸 (ectoin) 和羟基四氢甲基嘧啶羧酸)、脯氨酸、甜菜碱、谷氨酰胺、环二磷酸甘油酸酯、N-乙酰基鸟氨酸、三甲基胺 N-氧化物二-肌醇磷酸盐 (DIP)、环状 2, 3-二磷酸甘油酸酯 (cDPG)、1, 1-二甘油磷酸酯 (DGP)、 β -甘露糖基甘油酸酯 (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), 或者这些化合物的光学异构体、衍生物, 例如酸、盐或酯, 或其组合。

[0327] 在嘧啶羧酸中, 在此处应特别提到四氢甲基嘧啶羧酸 ((S)-1, 4, 5, 6-四氢-2-甲基-4-嘧啶羧酸) 和羟基四氢甲基嘧啶羧酸 ((S, S)-1, 4, 5, 6-四氢-5-羟基-2-甲基-4-嘧啶羧酸) 及其衍生物。

[0328] 可使用的抗老化活性物质还有以商品名 **RonaCare**[®] Luremine、**Ronacare**[®] Isoquercetin、**Ronacare**[®] Tiliroside 或 **Ronacare**[®] Cyclopeptide 5 由 Merck 出售的产品, 例如 5, 7-二羟基-2-甲基色酮。

[0329] 此外,本发明制剂可包含至少一种自晒黑剂作为其它成分。

[0330] 可使用的有利自晒黑剂尤其是:1,3-二羟基丙酮、甘油醛、羟甲基乙二醛、 γ -二醛、赤藓酮糖、6-ald-D-果糖、茛三酮、5-羟基-1,4-萘醌(juglone)或2-羟基-1,4-萘醌(lawsone)。非常特别优选1,3-二羟基丙酮、赤藓酮糖或其组合。

[0331] 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,认为这是由二羟基丙酮本身的降解产物或副反应的副产物导致,且一些使用者认为是不愉悦的。发现当使用甲醛清除剂和/或类黄酮时,防止这些恶臭。因此,包含至少一种自晒黑剂的本发明制剂可优选还包含甲醛清除剂和任选类黄酮以改善气味。

[0332] 甲醛清除剂优选选自碱金属、碱土金属或铵亚硫酸氢盐。特别优选包含组合DHA Plus, DHA、亚硫酸氢钠和硬脂酸镁的混合物的制剂。

[0333] DHA Plus 为包含焦亚硫酸钠(与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 或INCI:二亚硫酸钠同义)的产物混合物以掩蔽、消除或中和甲醛。将二亚硫酸钠加入最终配制剂中产生不愉悦气味的显著减少或抑制。DHA Plus 由Merck, Darmstadt 出售。

[0334] 任选存在于制剂中的类黄酮还用作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有关的恶臭,所述恶臭也可通过存在的添加剂或助剂产生。

[0335] 类黄酮优选含有一个或多个酚羟基,其通过醚化或酯化阻断的。例如,羟乙基取代的类黄酮,例如优选曲克芦丁(troxerutin)、曲克奎丁(trox-queracetin)、曲克异奎丁(trox-isoqueracetin)或曲克芦特林(troxeluteolin),和类黄酮硫酸盐或类黄酮磷酸盐,例如优选芦丁硫酸盐,证明是在此处特别合适的类黄酮。在本发明用途的意义上,特别优选芦丁硫酸盐和曲克芦丁,非常特别优选使用曲克芦丁。

[0336] 优选的类黄酮具有非正电荷黄烷骨架。认为这些类黄酮配合金属离子如 Fe^{2+} / Cu^{2+} ,因此防止或降低其降解产生恶臭的芳香剂或化合物的自氧化过程。

[0337] 特别优选除式I化合物外,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物混合物。

[0338] 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料和制剂描述于申请提交参考号为DE 10 2007 013 368.7的德国专利申请,就这点而言,其内容也明确属于本申请的公开内容。

[0339] 特别优选本发明式I化合物与自晒黑物质的组合以改善可通过自晒黑剂实现的颜色效果,例如通过提高色彩图像中的红色部分以降低黄色印象。另外,本发明式I化合物可减少关于自晒黑剂已知的恶臭问题并稳定自晒黑剂。

[0340] 制剂还可包含一种或多种其它亮肤活性化合物或同义地脱色活性化合物。亮肤活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。具有亮肤活性的化合物的实例为氢醌、曲酸、熊果苷、芦荟或噜忻喏(rucinol)。这类制剂例如能使亮与暗区域之间的皮肤对比度降低。皮肤因此显现出更均匀地着色。

[0341] 制剂还可包含抗老化活性化合物,因此支持本发明式I化合物的主要视觉抗老化作用(保护以防光老化)。该视觉抗老化作用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Merck出售的商品5,7-二羟基-2-甲基色酮,其以商品名**RonaCare[®]**Luremine 或产品**Ronacare[®]** isoquercetin、**Ronacare[®]** Tiliroside 或**Ronacare[®]** Cyclopeptide 5 出售。

[0342] 待使用的制剂可包含维生素作为其它成分。优选维生素和维生素衍生物,其选自维生素 A、维生素 A 丙酸盐、维生素 A 棕榈酸盐、维生素 A 乙酸盐、松香油、维生素 B、氢氯化氯化硫胺(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 乙酸盐、生育酚琥珀酸氢盐、维生素 K₁、七叶甙(维生素 P 活性化合物)、硫胺(维生素 B₁)、烟酸(niacin)、吡哆醇、吡哆酸、吡哆胺、(维生素 B₆)、维生素 B₅(panthothenic acid)、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 乙酸盐、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% 随含有类黄酮的预混料或制剂加入。营养-生理应用针对各自推荐的维生素需求取向。

[0343] 所述类维生素 A 同时还为有效的防肥胖活性化合物。还已知的抗肥胖活性化合物为咖啡因。

[0344] 制剂的所述组分可以以通常方式借助本领域技术人员熟知的技术并入。

[0345] 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),作为洗液或乳液,以油-醇、油-水或水-醇凝胶或溶液的形式喷雾在皮肤上。它们可以为固体条的形式或配制成气溶胶。给药形式如胶囊、糖衣丸、粉剂、片剂溶液或适于内部用途的溶液。

[0346] 可提到的待使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、霜、洗液、粉剂、皂、含有表面活性剂的清洁制剂、油、气溶胶和喷射剂。

[0347] 优选的助剂源自防腐剂、稳定剂、增溶剂、着色剂、气味改善剂。

[0348] 软膏、糊、霜和凝胶可包含适于局部施用的常规赋形剂,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。

[0349] 粉剂和喷射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。喷射剂还可包含常规易挥发的液化推进剂,例如氯氟碳、丙烷/丁烷或二甲醚。也可有利地使用压缩空气。

[0350] 溶液或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,油,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。

[0351] 优选的增溶剂通常为 2-异丙基-5-甲基环己烷羧基-D-丙氨酸甲基酯。

[0352] 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,例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、微晶纤维素、偏氢氧化铝、膨润土、琼脂和黄耆胶,或这些物质的混合物。

[0353] 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、脂肪酸蛋白水解产物、异硫代羟酸盐、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。

[0354] 含有表面活性剂的清洁产物可包含常规赋形剂,例如脂肪醇硫酸酯的盐、脂肪醇醚硫酸盐、磺基琥珀酸单酯、脂肪酸蛋白水解产物、异硫代羟酸盐、咪唑衍生物、牛磺酸甲酯、肌氨酸盐、脂肪酸酰胺醚硫酸盐、烷基酰胺基甜菜碱、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。

[0355] 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,例如植物油和油料植物提取物、石蜡油、羊毛脂油,或这些物质的混合物。

[0356] 其它典型的化妆品施用形式还有唇膏、护唇膏、粉底、化妆乳液和化妆蜡,和防晒霜、晒前和晒后制剂。

[0357] 优选的制剂形式还特别包括乳液。

[0358] 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,如常用于这类制剂的那些。

[0359] 类脂相可有利地选自以下物质:

[0360] - 矿物油,矿物蜡;

[0361] - 油,例如癩酸或辛酸的甘油三酯,还有天然油,例如蓖麻油;

[0362] - 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,或脂肪醇与具有低碳数的链烷酸或与脂肪酸的酯;

[0363] - 硅油,例如二甲基聚硅氧烷、二乙基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷及其混合形式。

[0364] 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 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷烃羧酸,和具有 3-30 个 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化醇,芳族羧酸和具有 3-30 个 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化醇的酯。这类酯油然后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- 辛基十二烷酯、油酸油醇酯、油醇芥酸酯、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。

[0365] 本发明混合物可优选包含助剂,例如化妆油(例如辛酸 / 癩酸甘油三酯、苯甲酸 C₁₂₋₁₅ 烷基酯、肉豆蔻酸异丙酯、苯甲酸 C₁₂₋₁₅ 芳烷基酯,例如苯甲酸苯乙基酯(X-Tend226)或 Cosmacol 商标的油组分,例如二肉豆蔻醇酒石酸酯、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胺、异丙基邻苯二甲酰胺、二甲基异山梨醇)。

[0366] 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,具体而言,具有 8-24,特别是 12-18 个 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷烃羧酸的三甘油酯。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。

[0367] 这类油和蜡组分的任何所需混合物也可有利地用于本发明。还可有利地使用蜡,例如鲸蜡醇棕榈酸酯作为油相的唯一类脂组分。

[0368] 待使用的制剂的水相任选有利地包含具有低碳数的醇、二醇或多元醇及其醚,优选乙醇、异丙醇、丙二醇、甘油、乙二醇,乙二醇一乙基或一丁基醚、丙二醇一甲基、一乙基或一丁基醚、二甘醇一甲基或一乙基醚和类似产物,其它具有低碳数的醇,例如乙醇、异丙醇、1,2- 丙二醇、甘油,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、多糖及其衍生物,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,优选选自所谓的 Carbopols,例如 Carbopol 品级 980、981、1382、2984、5984 的聚丙烯酸酯,每种情况下为单独或组合的。

[0369] 特别地,使用上述溶剂的混合物。在醇类溶剂的情况下,水可以为另一组分。

[0370] 乳液是有利的且包含例如所述脂肪、油、蜡和其它脂肪物质,以及如常用于这类配制剂的水和乳化剂。

[0371] 在一个优选实施方案中,待使用的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萄糖苷、酰基乳酰乳酸酯、甜菜碱和椰油两性乙酸酯。

[0372] 同样有利的是使用天然或合成原料和助剂或混合物,其通过根据本发明使用的有效活性化合物含量区别,例如 **Plantaren**[®] 1200 (Henkel KGaA)、**Oramix**[®] NS10 (Seppic)。

[0373] 化妆品和皮肤病制剂可以以各种形式存在。因此,它们可例如为溶液、无水制剂、油包水 (W/O) 类型或水包油 (O/W) 类型的乳液或微乳液、多重乳液 (例如水包油包水 (W/O/W) 类型)、凝胶、固体条、软膏或气溶胶。有利的还有以包封形式如在胶原基体和其它常规包封材料中,例如作为纤维素包封,在明胶、蜡基体中包封,或者脂质体包封的形式给药四氢甲基嘧啶羧酸。特别是,如 DE-A-43 08 282 所述蜡基体证明是有利的。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。

[0374] 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 乳液中使用其它常规助乳化剂。

[0375] 所选择的助乳化剂有利地例如为 O/W 乳化剂,其主要选自具有 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,则优选的这种乳化剂的 HLB 值也可以较低或较高。

[0376] 脂肪醇乙氧基化物有利地选自乙氧基化硬脂醇、鲸蜡醇、鲸蜡硬脂醇 (十六 / 十八烷醇)。

[0377] 此外,脂肪酸乙氧基化物有利地选自: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。

[0378] 可有利地使用的乙氧基化烷基醚羧酸或其盐为月桂基聚氧乙烯 (11) 羧酸钠。可有利地使用的烷基醚硫酸盐为月桂基聚氧乙烯 (1-4) 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) 大豆甾醇也证明是有利的。可有利地使用的乙氧基化甘油三酯为聚乙二醇 (60) 夜来香甘油酯。

[0379] 此外,聚乙二醇甘油脂肪酸酯有利地选自聚乙二醇 (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) 甘油癸酸酯 / 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)。

[0380] 脱水山梨糖醇酯还有利地选自聚乙二醇 (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。

[0381] 以下可用作任选 W/O 乳化剂,但根据本发明可能是有利的:

[0382] 具有 8-30 个碳原子的脂肪醇,具有 8-24,特别是 12-18 个 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷烃羧酸的单甘油酯,具有 8-24,特别是 12-18 个 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷烃羧酸的二甘油酯,具有 8-24,特别是 12-18 个 C 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 C 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 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷烃羧酸的丙二醇酯,和具有 8-24,特别是 12-18 个 C 原子的链长的饱和和 / 或不饱和、支化和 / 或非支化链烷烃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、甘油单肉豆蔻酸酯、甘油单油酸酯、二甘油单硬脂酸酯、二甘油单异硬脂酸酯、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) 硬脂醇醚 (硬脂基聚氧乙烯 (2) 醚)、甘油单月桂酸酯、甘油单癸酸酯、甘油单辛酸酯或 PEG-30 二多羟基硬脂酸酯。

[0384] 制剂可包含常用于这类制剂中的化妆品辅助剂,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、芳香剂、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、低级一元醇或低级多元醇或其混合物。特别优选的一元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保护性霜或乳形式的乳液,且包含例如脂肪醇、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,和乳化剂 (在水的存在下)。

[0387] 其它优选的实施方案为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洗液,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甘油三酯的油 - 醇洗液。

[0388] 制剂也可以为醇凝胶的形式,其包含一种或多种低级醇或多元醇,例如乙醇、丙二醇或甘油,和增稠剂如硅藻土。油 - 醇凝胶还包含天然或合成油或蜡。

[0389] 固体条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、氟代烷烃和氯氟代烷烃,优选链烷烃。

[0391] 如上所述式 I 化合物为荧光发射体,因此也可用于电子器件中。

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

[0393] 电子器件在此处意指包含至少一层包含至少一种有机化合物的层的器件。然而,该组件在此处还包含无机材料以及完全由无机材料建立的层。

[0394] 电子器件优选选自有机场致发光器件 (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)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场淬灭器件 (O-FQD)、发光电化电池 (LEC)、有机激光二极管 (O-激光器)、有机等离子体发射器件 (D. M. Koller 等人, Nature Photonics 2008, 1-4) 和电子摄影器件,优选有机场致发光器件 (OLED) 或有机发光电化电池 (OLEC)。

[0395] 有机场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,例如在每种情况下,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 / 或电荷产生层。还可将具有例如激子阻挡功能的间层引入两层发射层之间。然而,应当指出这些层中的每一层不是必须存在。可能的层结构例如为如下:阴极 / EML / 间层 / 缓冲层 / 阳极,其中 EML 表示发射层。有机场致发光器件在此处可包含一层发射层或多层发射层。如果存在多层发射层,则这些优选总计具有在 380nm 和 750nm 之间的多个发射最大值,总体上产生白色发射,即能够发荧光或发磷光的各种发射化合物用于发射层中。特别优选三层系统,其中三层显示出蓝色、绿色和橙色或红色发射(关于基本结构,参见例如 W02005/011013)。此外,光耦合输出层可应用于一个或两个电极上。

[0396] 对该具体应用而言,可与本发明式 I 化合物组合的其它有机官能材料例如为主体材料、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,此外,本发明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官能材料的配制剂或者组合物,所述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。

[0398] 在本发明的一个优选实施方案中,在式 I 化合物用于电子器件中的情况下,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。混合物中的式 I 化合物优选为发射化合物(掺杂剂)。优选的主体材料为其发射具有比式 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,此外,本发明涉及如上所述有机场致发光器件,其特征在于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 化合物的含量为 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%。相应地,层中主体材料的含量为 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基(例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7'-四苯基螺二芴或二萘基蒽),特别是含有缩合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据 EP676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi)、多足金属配合物(例如根据 W004/081017)、空穴传导化合物(例如根据 W004/058911)、电子传导化合物,特别是

酮类、氧化膦类、亚砷类等（例如根据 W005/084081 或 W005/084082），阻转异构体（例如根据未公开申请 EP04026402.0）或硼酸衍生物（例如根据未公开申请 EP05009643.7）。特别优选的主体材料选自含有萘、蒽和 / 或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体、低聚亚芳基亚乙烯基、酮类、氧化膦类和亚砷类。非常特别优选的主体材料选自含有蒽和 / 或芘的低聚亚芳基或这些化合物的阻转异构体、氧化膦类和亚砷类。

[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 所述;三芳基胺,吡啶衍生物,例如 CBP(N,N-双吡啶基联苯),或 W02005/039246、US2005/0069729、JP2004/288381、EP1205527 或 W02008/086851 所公开的吡啶衍生物,吡啶吡啶衍生物,例如根据 W02007/063754 或 W02008/056746 所述;氮杂吡啶衍生物,例如根据 EP1617710、EP1617711、EP1731584、JP2005/347160 所述;两极基体材料,例如根据 W02007/137725 所述;硅烷,例如根据 W02005/111172 所述;氮杂硼杂环戊烯(azaborole)或硼酸酯,例如根据 W02006/117052 所述;三嗪衍生物,例如根据 W02010/015306、W02007/063754 或 W02008/056746 所述;锌配合物,例如根据 EP652273 或 W02009/062578 所述;二氮杂噻咯(diazasilole)或四氮杂噻咯(tetraaza-silole)衍生物,例如根据未公开申请 DE102008056688.8 所述;二氮杂磷杂环戊烯(diazaphosphole)衍生物,例如根据未公开申请 DE102009022858.6 所述;或茚并吡啶(indenocarbazole)衍生物,例如根据未公开申请 DE102009023155.2 和 DE102009031021.5 所述。

[0403] 合适的磷光化合物(三重发射体)特别是在合适激发时发射光或辐射例如在可见区和/或紫外线区和/或红外线区中的光或辐射,且另外含有至少一个原子数大于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、钇、铽、镱、铟、铊、铋、铷、铯、钡、铂、银、金或钨的化合物,特别是含有铈或铂的化合物。

[0404] 上述发射体的实例由申请 W000/70655、W02001/41512、W02002/02714、W02002/15645、EP1191613、EP1191612、EP1191614、W02005/033244、W02005/019373 和 US2005/0258742 显示。一般而言,如根据现有技术用于磷光 OLED 和有机场致发光领域技术人员已知的所有磷光配合物是合适的,且本领域技术人员能够不需创造性地使用其它磷光配合物。

[0405] 磷光金属配合物优选含有 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 或 Re。磷光金属配合物的优选配体为 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化物或吡啶甲酸。

[0406] 特别合适的是 Pt 或 Pd 与四齿配体的配合物 (US2007/0087219), 具有放大环体系的 Pt- 卟啉配合物 (US2009/0061681A1), 和 Ir 配合物, 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) (乙酰丙酮化物), 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) (乙酰丙酮化物) (=Ir(ppy)₂ 乙酰丙酮化物, 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) (乙酰丙酮化物), 双(2-(4', 6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}) 铱(III) (皮考啉酸酯) (Firpic, 蓝色), 双(2-(4', 6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}) Ir(III) (四(1-吡唑基)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 配合物的衍生物, 例如 PQIr(= 铱(III) 双(2-苯基喹啉基-N, C^{2'}) 乙酰丙酮化物), 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(乙酰丙酮化物) ([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⁺ 的配合物 (J. Kido 等人, Appl. Phys. Lett. 65(1994), 2124, Kido 等人, Chem. Lett. 657, 1990, US2007/0252517A1), 或 Pt(II)、Ir(I)、Rh(I) 与马莱腈二硫纶 (maleonitriledithiolate) 的磷光配合物 (Johnson 等人, JACS105, 1983, 1795), Re(I) 三羰基-二亚胺配合物 (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) 配合物 (Ma 等人, Synth. Metals94, 1998, 245)。

[0408] 其它具有三齿配体的磷光发射体描述于 US6824895 和 US10/729238 中。红色发射磷光配合物在 US6835469 和 US6830828 中找到。

[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 (单态发射体) 组合用于本申请中。荧光在本发明意义上意指具有低自旋多重性的激发态, 即自旋态 S=1 的发光。

[0410] 合适的荧光化合物 (单态发射体) 特别是在合适激发时发射光或辐射的化合物, 例如发射在可见区和 / 或紫外线区和 / 或红外线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团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团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团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团和至少一个优选芳族胺的化合物。

[0413] 在本发明另一实施方案中, 本发明有机场致发光器件不包含分开的空穴注入层和 / 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, 例如如 W02005/053051 所述。此外, 可使用与发射层中的金属配合物相同或类似的金属配合物作为与发射层直接相邻的空穴传输或空穴注入材料, 例如如 W02009/030981 所述。

[0414] 在电子器件中具体应用的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生产层。

[0415] 合适和优选的溶剂例如为甲苯、茴香醚、二甲苯、苯甲酸甲酯、二甲基茴香醚、三甲基苯、萘满、藜芦醚、四氢呋喃、氯苯或二氯苯及其混合物。

[0416] 本发明有机场致发光器件可例如用于显示器中或用于照明, 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中。这些化合物因此可以以非常多用方式使用。此处主要应用领域中的一些为显示器或照明技术。此外, 特别有利地在光疗领域中使用该化

合物和包含这些化合物的器件。

[0418] 光疗或光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 / 或诊断所有本领域技术人员认为使用光疗的疾病和 / 或用于化妆品应用中。除照射外,术语光疗还包括光动力疗法 (PDT) 以及一般的消毒和灭菌。可通过光疗或光疗法处理的不仅是人或动物,而且是任何其它类型的活或无生命材料。这些包括例如真菌、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法和其它类疗法如用活性化合物处理的任何类组合。许多光疗法的目的是照射或处理物体的外部,例如人和动物的皮肤、伤口、粘膜、眼睛、毛发、指甲、甲床、齿龈和舌头。另外,本发明处理和照射还可在物体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 / 或化妆品领域优选选自皮肤病和皮肤有关的疾病或变化或症状,例如牛皮癣、皮肤老化、皮肤起皱、皮肤复原、皮肤毛孔粗大、肥胖、含油 / 多脂皮肤、毛囊炎、光化角化病、癌症前期光化角化病、皮肤病变、日光损害和日光应力皮肤、罗圈腿、皮肤溃疡、痤疮、酒糟鼻、痤疮导致的瘢痕、痤疮细菌、多脂 / 含油皮脂腺和它们周围的组织的光调节、黄疸、新生儿黄疸、白癜风、皮肤癌、皮肤肿瘤、Crigler-Najjar、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,特别优选治疗和 / 或预防牛皮癣、痤疮、肥胖、皮肤起皱、皮肤老化、黄疸和白癜风。

[0422] 关于本发明组合物和 / 或包含组合物的器件的其它本发明应用领域选自炎症性疾病、风湿性关节炎、疼痛治疗、伤口处理、神经疾病和症状、浮肿、佩吉特病、源发和转移肿瘤、结缔组织疾病或变化;骨胶原、哺乳动物组织中成纤维细胞和源自成纤维细胞的细胞水平的变化;视网膜照射、新生血管和肥大型疾病、变应性反应、照射呼吸道、发汗、眼睛新生血管疾病、病毒侵染,特别是由单纯性疱疹或 HPV(人乳头状瘤病毒)导致的侵染以治疗疣和生殖器疣。

[0423] 就本发明而言,特别优选治疗和 / 或预防风湿性关节炎、病毒侵染和疼痛。

[0424] 本发明化合物和 / 或包含化合物的器件的其它本发明应用领域选自冬天抑郁症、昏睡症、照射以改善心境,疼痛,特别是由例如拉伸导致的肌肉疼痛或关节疼痛的减少,关节僵硬的消除和牙齿增白(漂白)。

[0425] 本发明化合物和 / 或包含化合物的器件的其它本发明应用领域选自消毒。本发明化合物和 / 或本发明器件可用于处理任何类物体(无生命材料)或主体(活材料,例如人或动物)以消毒、杀菌或防腐。这包括例如伤口消毒,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,粘膜和齿龈和牙齿的消毒。消毒在此处意指具有不想要效果的活微生物病原体如细菌和微生物的减少。

[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为 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) 或有机发光电化电池 (OLEC) 中以用于光疗。OLED 和 OLEC 可具有具有任何所需截面(例如圆形、椭圆形、多边形、正方形)且具有单层或多层结构的平面或纤维状结构。这些 OLEC 和 / 或 OLED 可安装在包含其它机械的、粘合的和 / 或电子元件(例如用于调整照射时间、强度

和波长的电池组和 / 或控制装置) 的其它器件中。包含本发明 OLEC 和 / 或 OLED 的这些器件优选选自膏药、垫、带、绷带、胶管管头、毯子、防护帽、睡袋、织物和支架。

[0428] 所述器件在所述治疗和 / 或化妆品中的使用与现有技术相比是特别有利的, 因为具有较低照射强度的均匀照射借助使用 OLED 和 / 或 OLEC 的本发明器件在基本任何位置和一天里的任何时间都是可能的。照射可作为住院病人、作为门诊病人和 / 或通过病人自己进行, 而不是由医学或化妆专家启动。因此, 例如石膏可穿在衣服下面, 使得还可在工作时间、休闲时间期间或睡觉期间照射。在许多情况下可避免复杂的住院病人 / 门诊病人治疗或者它们的频率降低。本发明器件可意欲再使用或为可抛弃制品, 其可以在使用 1、2 或 3 次以后抛弃。

[0429] 与现有技术相比的其它优点例如为热和情绪方面降低的发展。因此, 由于黄疸而要处理的新生儿必须在保育箱中蒙住眼照射, 而不与父母物理接触, 所述接触显示出父母和新生儿的情绪紧张情况。借助包含本发明 OLED 和 / 或 OLEC 的本发明覆盖层, 情绪应力可明显降低。另外, 与常规照射设备相比, 由于本发明器件降低的热产生, 孩子的更好温度控制是可能的。

[0430] 甚至不必多说, 假定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, 其决不以任何方式为限定性的。将以上和以下所提到的所有申请和公开的全部内容通过引用并入本申请中。实施例的制剂中各个成分的重量 % 比明确属于说明书的公开内容, 因此可用作特征。

[0431] 本发明的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要解释的特征不仅可以以所述各组合, 而且以其它组合或单独地使用而不偏离本发明上下文。

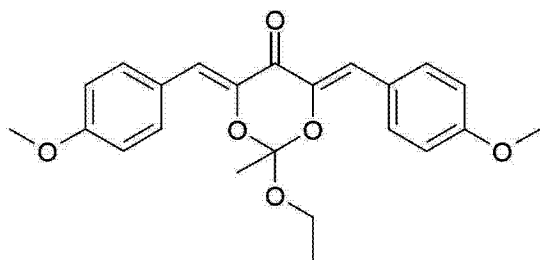
实施例:

[0432] 实施例 1: (4Z, 6Z)-2-乙氧基-4, 6-双[(4-甲氧基苯基)亚甲基]-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮的合成

[0433] 首先引入在 20ml 乙醇中的 1.96g 氢氧化钾 (34.89 毫摩尔; 2.24 当量)。加入溶于 10ml 乙醇中的 2-乙氧基-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮 (2.5g; 15.61 毫摩尔; 1 当量), 随后经 30 分钟过程逐滴加入 4.24g 的 4-甲氧基苯甲醛 (34.89 毫摩尔, 2.34 当量)。随后将混合物回流加热 3 小时。蒸馏掉乙醇, 并在冷却至室温并加入 50ml 水以后, 固体沉淀出, 将其用 10ml 水洗涤。将所得固体在 85ml 沸腾乙醇中再结晶。干燥得到作为黄色晶体的产物。

[0434] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) δ = 7.81 (d, 4x Ar-H), 7.01 (d, 4x Ar-H), 6.82 (s, 2x C=CHAr), 3.81 (s, 2x Ar-CH₃), 3.60 (q, O-CH₂-), 1.97 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃)。

[0435]

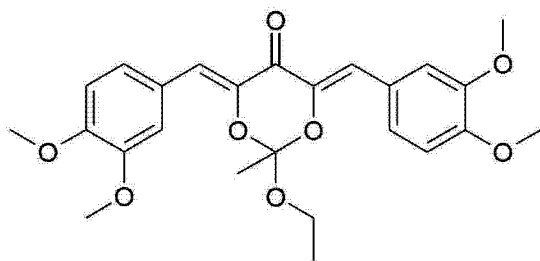


[0436] 实施例 2 :

[0437] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 3,4-二甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 (4Z, 6Z)-4,6-双[3,4-二甲氧基苯基]亚甲基-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0438] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) δ = 7.50 (d, 2x Ar-H), 7.44 (dd, 2x Ar-H), 7.03 (d, 2x Ar-H), 6.93 (s, 2x C=CHAr), 3.81 (s, 4x Ar-CH₃), 3.61 (q, O-CH₂-), 1.98 (s, C-CH₃), 1.03 (t, CH₂-CH₃)。

[0439]

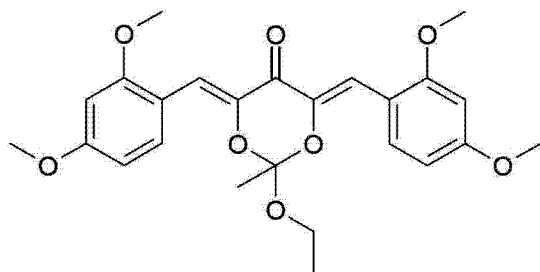


[0440] 实施例 3 :

[0441] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 2,4-二甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 (4Z, 6Z)-4,6-双[2,4-二甲氧基苯基]亚甲基-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0442] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) δ = 8.03 (d, 2x Ar-H), 7.14 (s, 2x Ar-H), 6.63 (m, 2x Ar-H, 2x C=CHAr), 3.87 (s, 2x Ar-CH₃), 3.82 (s, 2x Ar-CH₃), 3.56 (q, O-CH₂-), 1.93 (s, C-CH₃), 1.03 (t, CH₂-CH₃)。

[0443]



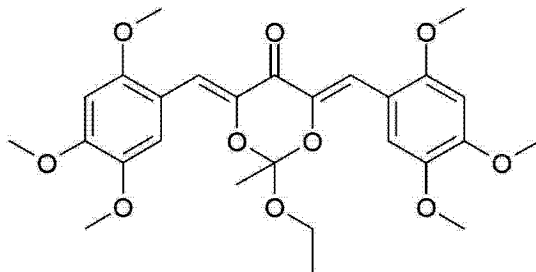
[0444] 实施例 4 :

[0445] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 2,4,5-三甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为橙色晶体的 (4Z, 6Z)-4,6-双[2,4,5-三甲氧基苯基]亚

甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0446] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) δ = 7.71 (s, 2x Ar-H), 7.16 (s, 2x Ar-H), 6.74 (s, 2x C=CHAr), 3.87 (s, 2x Ar-CH₃), 3.83 (s, 2x Ar-CH₃), 3.74 (s, 2xAr-CH₃), 3.59 (q, O-CH₂-), 1.94 (s, C-CH₃), 1.03 (t, CH₂-CH₃)。

[0447]

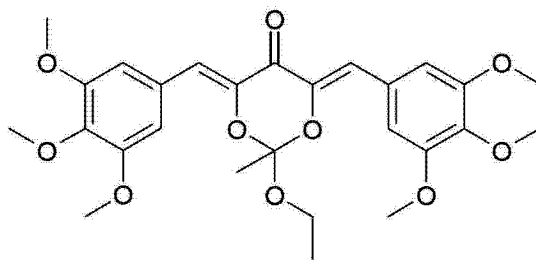


[0448] 实施例 5：

[0449] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 3,4,5-三甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 (4Z, 6Z)-4,6-双[3,4,5-三甲氧基苯基]亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0450] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) δ = 7.23 (s, 4x Ar-H), 6.85 (s, 2xC=CHAr), 3.82 (s, 4x mAr-CH₃), 3.72 (s, 2x pAr-CH₃), 3.62 (q, O-CH₂-), 1.99 (s, C-CH₃), 1.05 (t, CH₂-CH₃)。

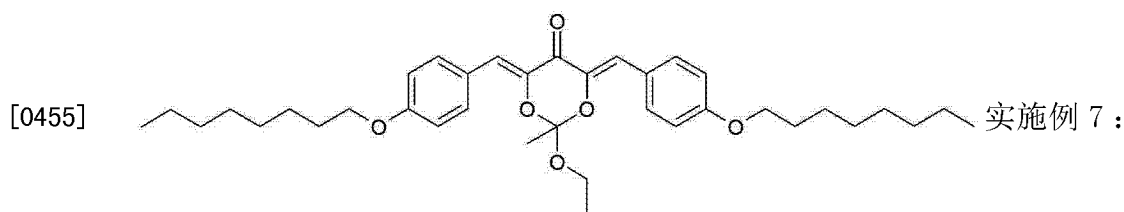
[0451]



[0452] 实施例 6：

[0453] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 4-辛氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 (4Z, 6Z)-4,6-双[(4-辛氧基苯基)亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0454] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) δ = 7.79 (d, 4x Ar-H), 7.00 (d, 4x Ar-H), 6.81 (s, 2x C=CHAr), 4.02 (t, 2x CH₂), 3.60 (q, O-CH₂-), 1.97 (s, C-CH₃), 1.73 (m, 2x CH₂), 1.47-1.20 (m, 10x CH₂), 1.05 (t, CH₂-CH₃), 0.86 (t, 2x CH₃)。

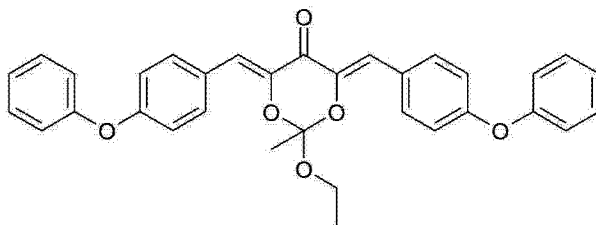


[0456] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 4-苯氧基苯甲醛类似于实施例 1

的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 (4Z, 6Z)-4, 6-双[(4-苯氧基苯基)亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮。

[0457] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) δ = 7.88 (d, 4x Ar-H), 7.43 (m, 4x Ar-H), 7.19 (m, 2x Ar-H), 7.08 (m, 4x Ar-H), 7.01 (d, 4x Ar-H), 6.85 (s, 2x C=CHAr), 3.61 (q, O-CH₂-), 1.96 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃)。

[0458]

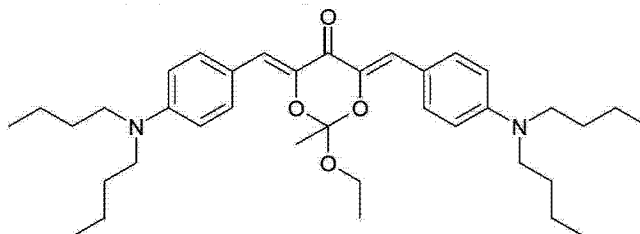


[0459] 实施例 8:

[0460] 使 2-乙氧基-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮与 4-二丁基氨基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为红色晶体的 (4Z, 6Z)-4, 6-双[[4-二丁基氨基]苯基]亚甲基]-2-乙氧基-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮。

[0461] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6) δ = 7.64 (d, 4x Ar-H), 6.70 (s, 2x C=CHAr), 6.66 (d, 4x Ar-H), 3.58 (q, O-CH₂-), 1.92 (s, C-CH₃), 1.52 (m, 4x CH₂), 1.33 (m, 4x CH₂), 1.03 (t, CH₂-CH₃), 0.92 (t, 4x CH₃)。

[0462]

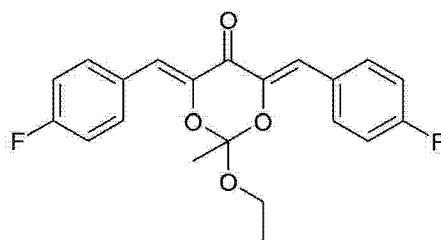


[0463] 实施例 9:

[0464] 使 2-乙氧基-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮使 4-氟苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2, 6-双-[1-(4-氟苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1, 3-二噁烷-5-酮。

[0465] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6) δ = 7.90 (dd, 4x Ar-H), 7.27 (t, 4x Ar-H), 6.87 (s, 2x C=CHAr), 3.59 (q, O-CH₂-), 1.99 (s, C-CH₃), 1.02 (t, CH₂-CH₃)。

[0466]

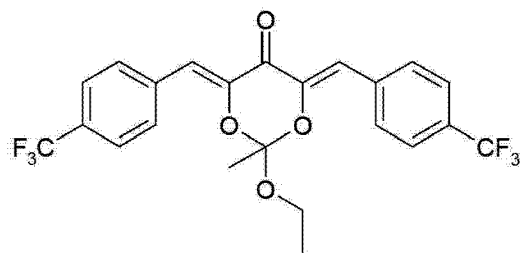


[0467] 实施例 10：

[0468] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 4-三氟甲基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(4-三氟甲基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0469] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 8.03 (d, 4x Ar-H), 7.79 (t, 4x Ar-H), 6.96 (s, 2x C=CHAr), 3.63 (q, O-CH₂-), 2.03 (s, C-CH₃), 1.03 (t, CH₂-CH₃)。

[0470]

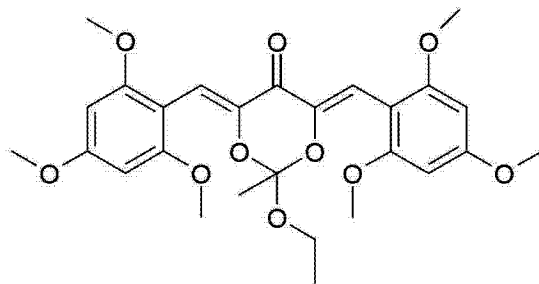


[0471] 实施例 11：

[0472] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 2,4,6-三甲氧基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(2,4,6-三甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0473] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 6.60 (s, 4x Ar-H), 6.26 (s, 2x C=CHAr), 3.81 (s, p-MeO-Ar), 3.78 (s, 2x o-MeO-Ar), 3.62 (q, O-CH₂-), 1.60 (s, C-CH₃), 1.08 (t, CH₂-CH₃)。

[0474]

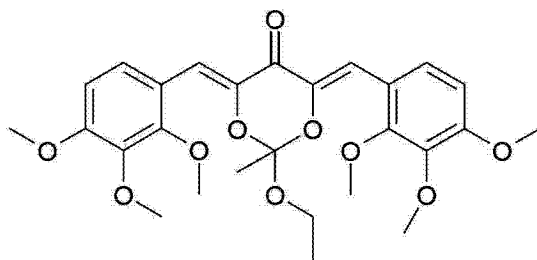


[0475] 实施例 12：

[0476] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 2,3,4-三甲氧基苯甲醛根据实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(2,3,4-三甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0477] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 7.85 (d, 4x Ar-H), 7.05 (s, 2x C=CHAr), 6.91 (d, 4x Ar-H), 3.85 (s, MeO-Ar), 3.84 (s, MeO-Ar), 3.77 (s, MeO-Ar), 3.59 (q, O-CH₂-), 1.94 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃)。

[0478]

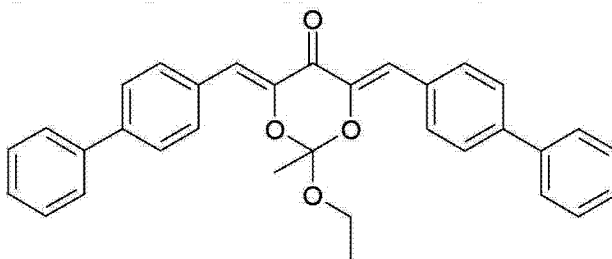


[0479] 实施例 13：

[0480] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与联苯-4-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-联苯-4-基亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0481] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6) δ = 7.96 (d, 4x Ar-H), 7.75 (t, 8x Ar-H), 7.49 (t, 4x Ar-H), 7.41 (m, 4x Ar-H), 6.94 (s, 2x C=CHAr), 3.66 (q, O-CH₂-), 2.05 (s, C-CH₃), 1.06 (t, CH₂-CH₃)。

[0482]

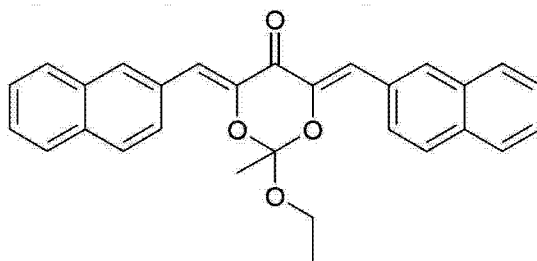


[0483] 实施例 14：

[0484] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与萘-2-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-萘-2-基亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0485] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6) δ = 8.34 (s, 2x Ar-H), 7.92-8.03 (m, 8x Ar-H), 7.55-7.59 (m, 4x Ar-H), 7.05 (s, 2x C=CHAr), 3.69 (q, O-CH₂-), 2.13 (s, C-CH₃), 1.05 (t, CH₂-CH₃)。

[0486]



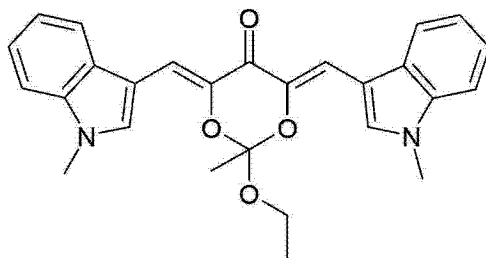
[0487] 实施例 15：

[0488] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 1-甲基吡咯-3-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为橙色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(1-甲基-1H-吡

噪-3-基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0489] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 8.02 (s, 2x Ar-H), 7.86 (d, 2x Ar-H), 7.52 (d, 2x Ar-H), 7.16-7.31 (m, 4x Ar-H), 7.22 (s, 2x C=CHAr), 3.91 (s, 2x N-CH₃), 3.63 (q, O-CH₂-), 2.11 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃)。

[0490]

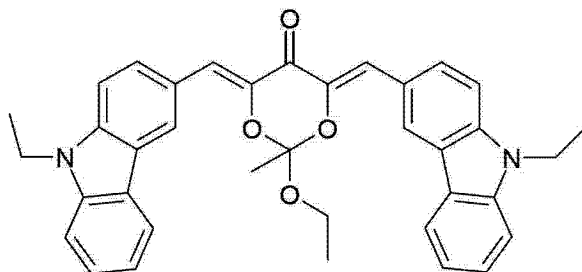


[0491] 实施例 16：

[0492] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 9-乙基吡唑-3-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为橙色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(9-乙基-9H-吡唑-3-基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0493] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 8.56 (d, 2x Ar-H), 8.21 (d, 2x Ar-H), 8.03 (dd, 2x Ar-H), 7.67 (t, 2x Ar-H), 7.51 (dt, 2x Ar-H), 7.27 (dt, 2x Ar-H), 7.10 (s, 2x C=CHAr), 4.48 (q, N-CH₂-CH₃), 3.71 (q, O-CH₂-), 2.16 (s, C-CH₃), 1.35 (t, N-CH₂-CH₃), 1.06 (t, CH₂-CH₃)。

[0494]

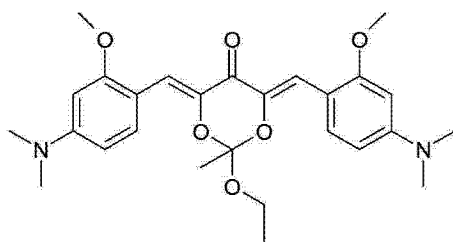


[0495] 实施例 17：

[0496] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 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,得到作为红色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(4-二甲基氨基-2-甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0497] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 7.95 (d, 2x Ar-H), 7.15 (s, 2x C=CHAr), 6.37 (dd, 2x Ar-H), 6.26 (dd, 2x Ar-H), 3.86 (s, 2x MeO-Ar), 3.55 (q, O-CH₂-), 3.00 (s, 2x Me₂N), 1.88 (s, C-CH₃), 1.01 (t, CH₂-CH₃)。

[0498]

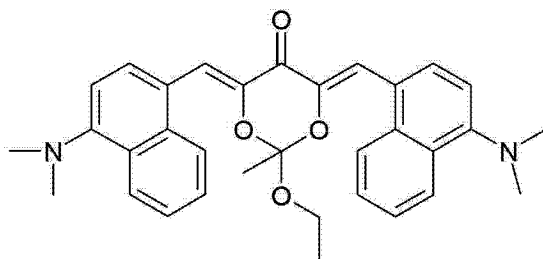


[0499] 实施例 18：

[0500] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 4-二甲基氨基-萘-1-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为红色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(4-二甲基氨基萘-1-基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0501] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6) δ = 8.24 (d, 2x Ar-H), 8.16-8.22 (m, 4x Ar-H), 7.58 (s, 2x C=CHAr), 7.46.-7.68 (dd, 2x Ar-H), 7.19 (d, 2x Ar-H), 3.65 (q, O-CH₂-), 2.91 (s, 2x Me₂N), 1.96 (s, C-CH₃), 1.05 (t, CH₂-CH₃)。

[0502]

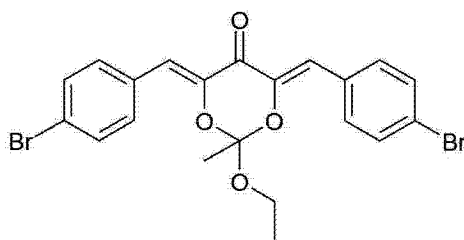


[0503] 实施例 19：

[0504] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 4-溴苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到作为黄色晶体的 2-乙氧基-2,6-双-[1-(4-溴苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0505] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO-d_6) δ = 7.79 (d, 4x Ar-H), 7.63 (d, 4x Ar-H), 6.86 (s, 2x C=CHAr), 3.60 (q, O-CH₂-), 2.00 (s, C-CH₃), 1.02 (t, CH₂-CH₃)。

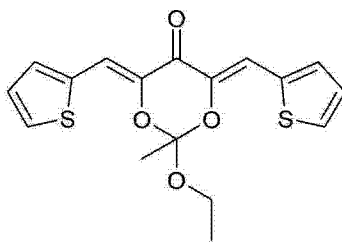
[0506]



[0507] 实施例 20：

[0508] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与噻吩-2-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-噻吩-2-基亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮。

[0509]

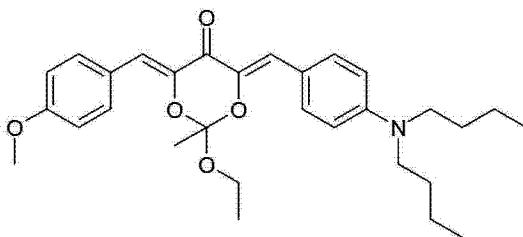


[0510] 实施例 21 :

[0511] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 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法分离,特别得到化合物 4-[1-(4-二丁基氨基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-6-[1-(4-甲氧基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0512] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, DMSO- d_6) δ = 7.78 (d, 2x Ar-H), 7.67 (d, 2x Ar-H), 7.00 (d, 2x Ar-H), 6.67 (s, 2x C=CHAr), 3.79 (s, Ar-OMe), 3.58 (q, O-CH₂-), 3.35 (m, 4xCH₂) 1.94 (s, C-CH₃), 1.52 (m, 2xCH₂), 1.42 (m, 2xCH₂), 1.03 (t, CH₂-CH₃), 0.91 (t, 2x CH₃)。

[0513]

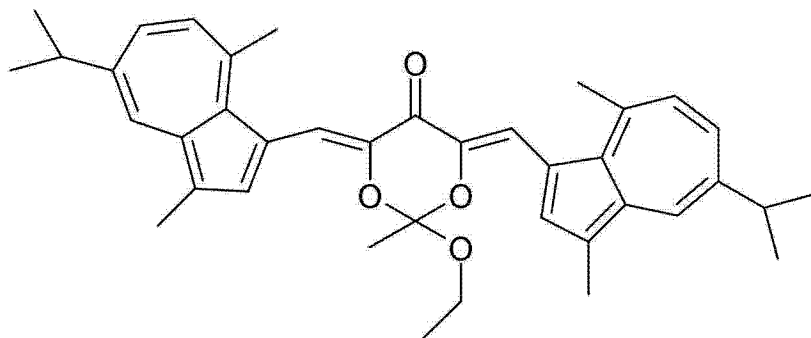


[0514] 实施例 22 :

[0515] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 5-异丙基-3,8-二甲基甘菊环-1-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 2-乙氧基-4,6-双-[1-(5-异丙基-3,8-二甲基甘菊环-1-基)亚甲-(Z)-基]-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0516] $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl₃) δ = 8.41 (s, 2x Ar-H), 8.07 (d, 2x Ar-H), 7.35 (d, 2x Ar-H), 7.04 (s, 2x C=CHAr), 3.72 (q, O-CH₂-), 3.15 (s, 2x Ar-Me), 3.01 (m, 2x CH(CH₃)₂), 2.59 (s, 2x Ar-Me), 2.05 (s, C-CH₃), 1.25 (s, 2xCH(CH₃)₂), 1.13 (t, CH₂-CH₃)。

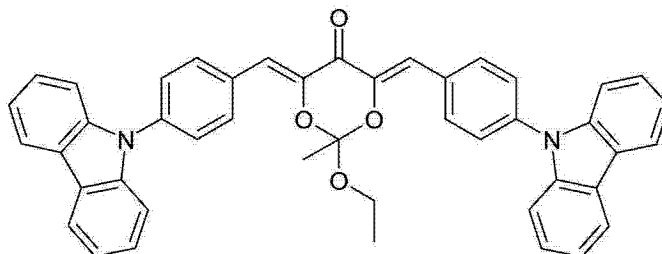
[0517]



[0518] 实施例 23 :

[0519] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 4-吡啶-9-基苯甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应,得到 4,6-双-[1-(4-吡啶-9-基苯基)亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

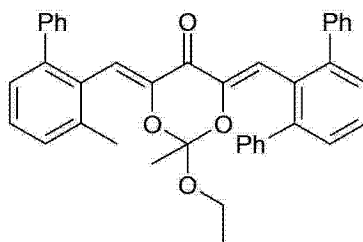
[0520]



[0521] 实施例 24:

[0522] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 [1,1',3',1''] 三联苯-2'-甲醛类似于实施例 1 的反应条件反应。醛根据 Bahaaldin Rashidzadeh 等人, ARKIVOC2008(xvii) 167-172 的描述相应地合成。得到 2-乙氧基-2-甲基-4,6-双-[1-[1,1';3',1''] 三联苯-2'-基亚甲-(Z)-基]-1,3-二噁烷-5-酮。Ph= 苯基。

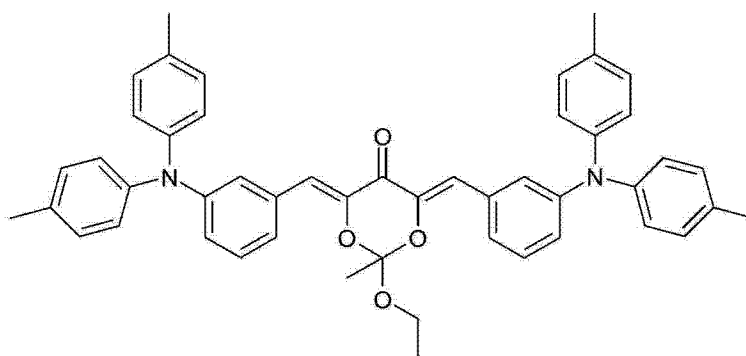
[0523]



[0524] 实施例 25:

[0525] 使 2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮与 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 4,6-双-[1-[3-(二-对-甲苯基氨基)苯基]-亚甲-(Z)-基]-2-乙氧基-2-甲基-1,3-二噁烷-5-酮。

[0526]



[0527] 实施例 A: 吸收强度

[0528] 用于吸收强度的尺度为所谓的 E1% 值,并表示关于最大吸收 $\lambda_{\max}$ 的吸收带的半

值宽度。E1% 值表明在外推至 1g/100ml 的浓度的最大吸收下的熄灭。为此,在稀溶液中记录物质在乙醇中的吸收光谱。将值与姜黄素和 β -胡萝卜素的参比光谱比较。

[0529]

试验物质	$\lambda_{\max}$	E1% 值	半值宽度 [nm]
根据实施例 1	402	873	84
根据实施例 2	412	617	85
根据实施例 3	419	688	93
根据实施例 4	444	304	92
根据实施例 5	394	647	85
根据实施例 6	404	557	87
根据实施例 7	389	675	84
根据实施例 8	486	953	105
姜黄素	426	1507	78
β -胡萝卜素	453	408	88

[0530] 实施例 B :热稳定性

[0531] 热稳定性借助热重分析法(仪器 TGA Q5000V3.10Build258,温度范围 RT 至 800℃,加热速率 10K/min)测定。

[0532]

试验物质	仍存在 98% 重量时的温度
根据实施例 4	256℃
根据实施例 8	274℃
姜黄素(对比)	223℃
β -胡萝卜素(对比)	84℃

[0533] 热稳定性是优异的,意指式 I 染料,如实施例 4 和 8 的化合物,的高温加工,例如并入塑料中,也是可能的而不分解。

[0534] 实施例 C :荧光测量

[0535] 表中所述在乙醇中的物质浓度使用 Aminco Bowman2 荧光分光计测量(电池厚度 1cm;激发 220-600nm;发射 220-800nm;光谱间隙宽度(激发)4nm、(发射)8nm;记录速度 10nm/min;步宽(激发)5nm、(发射)4nm。

[0536]

物质	测量浓度	激发	发射
根据实施例 4	0.00436mg/ml	440nm	596nm
根据实施例 8	0.00048mg/ml	485nm	640nm
根据实施例 17	0.00045mg/ml	490nm	632nm

[0537] 实施例 D :溶解度

[0538] 溶解度测定在苯甲酸苯乙基酯(X-Tend226)中进行:

[0539]

试验物质	在 X-Tend226 中的溶解度
根据实施例 1	2.8%
根据实施例 2	1.2%
根据实施例 3	1.0%
根据实施例 4	< 0.1%
根据实施例 5	1.1%
根据实施例 6	1.0%
根据实施例 7	2.2%
根据实施例 8	2.8%

姜黄素	0.4%
B-胡萝卜素	0.2%

[0540] 实施例 E :皮肤着色试验

[0541] 为将人角质层试样染色,进行以下程序:将测量约 0.3cm²的一片人角质层在根据实施例 8 的化合物的 0.6% 溶液中接种 48 小时(溶剂混合物:四氢呋喃/乙二醇/磷酸盐缓冲剂 pH6=50/47/3)。皮肤片变成强烈的橙红色。随后将皮肤制剂从接种溶液中取出并在水中储存 1 星期。在该时间期间完全保留视觉色彩印象。没有发生显著的颜色洗去。在另一试验程中,将皮肤片从水中取出并分成两片。将一部分储存在暗处,另一部分在太阳模拟器(Atlas CPS+)中用模拟太阳光(仪器设置:500Wm²)风化两次 1 小时。与储存在暗处的试样相比没有视觉上可感知的颜色变化。

[0542] 配制实施例:

[0543] 实施例 A-1 :润发剂

[0544]

	重量%[%]
十六/十八烷醇	10
葵花籽油酰胺丙基乙基二甲基铵乙基硫酸盐 (Sunflowerseedamidopropyl Ethyldimonium Ethosulfate)	0.5
Ceteareth-20	3.0
泛醇	0.4
聚苯基三甲基硅氧烷(Phenyl Trimethicone)	0.3
羟丙基瓜耳胶羟丙基三甲基氯化铵 (Hydroxypropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride)	0.8
根据实施例 8 的化合物	1.0
粉色西番莲籽油(Passiflora Incarnata Seed Oil)	0.2
碱性红 51	0.1
碱性红 76	0.2
芳香剂	1.0
防腐剂	q.s.
柠檬酸/氢氧化钠	加至 pH 5.5
水	加至 100

[0545] 实施例 B-1 :洗发水

[0546]

	重量 %[%]
月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠	5.0
椰油酰氨基甜菜碱	5.0
月桂酰谷氨酸	3.0
癸基葡萄糖苷	5.0
Polyquaternium-10	0.5

[0547]

PEG-3 二硬脂酸酯	0.8
根据实施例 22 的化合物	0.5
夜来香油	0.3
碱性红 51	0.1
泛醌	0.1
苾醇	0.5
芳香剂	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

[0548] 实施例 C-1 :染发配方

[0549]

	1	2	3	4	5	6	7
苾醇	2.5						
碳酸亚丙酯	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				
朱砂精酸 CAS 146-90-7				1.0			
间苯二酚蓝 CAS 71939-12-3					1.0		
根据实施例 22 的化合物	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	0.5	

[0550]

根据实施例 4 的化合物						1.5	2.0
芳香剂	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 pH5.5	加至 pH5.5	加至 pH5.5	加至 pH5.5	加至 pH5.5	加至 pH5.5	加至 pH5.5
水	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100	加至 100

[0551] 实施例 D-1 :温和透明 W/O 晒黑液

[0552]

组分/商品名	INCI	[重量%]
A		
Dow Corning 3225 C	环状聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷共聚多元醇	23.60
4-羟基苯甲酸丙酯	对羟基苯甲酸丙酯	0.05
根据实施例8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	对羟基苯甲酸甲酯	0.15
1,2-丙二醇	丙二醇	35.90
软化水	AQUA(水)	35.30
总计		100.00

[0553] 实施例 E-1 :有效沐浴凝胶

[0554]

成分	INCI	浓度
Texapon NSO	Sodium Laureth Ether Sulfate	10%
Dehyton K	椰油酰氨基丙基甜菜碱	3%
Tagat L 2	PEG-20 Glyceryl Laurate	1%

[0555]

实施例22

0.001%

实施例8

0.05-0.1%

水

aqua

加至100

[0556] 实施例 F-1 :保护以防可见光照射的水包油乳液

[0557] 原则上,其它式 I 化合物也可用作使用表中所示实施例物质的替代物。

[0558] 数字以重量 % 表示。

[0559]

	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 四甲基丁酚						1	2	1		
实施例 8	0.5	1	2	3	5				1	1
实施例 17						4	3	2	1	0.5
实施例 22	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)硬脂基聚氧 乙烯(7)醚(和)硬脂基 聚氧乙烯(10)醚	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬脂酸甘油酯(和)十六 烷基聚氧乙烯(20)醚	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
辛酸十六/十八烷酯	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
辛酸/癸酸甘油三酯	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
油酸油醇酯	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
丙二醇	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0560]

硬脂酸甘油酯 SE										
硬脂酸										
鳄 梨 (Persea Gratissima)										
对羟基苯甲酸丙酯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
对羟基苯甲酸甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
三羟甲基氨基甲烷			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

[0561] 续表

[0562]

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
二氧化钛	3		2				2	5
聚硅氧烷 15		1	0.5					
实施例 4	0.5	1.5	0.5	1				
实施例 22					1	0.5	1.5	0.5
氰双苯丙烯酸辛酯	5	5	5	5	5	5	5	5
实施例 17	0.5	1.5	1		3		2	
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) 硬脂基聚氧乙烯 (7)醚(和) 硬脂基聚氧乙烯 (10)醚	3	3	3	3				
硬脂酸甘油酯(和)十六烷基 聚氧乙烯(20)醚	3	3	3	3				
硬脂酸甘油酯	3	3	3	3				
微晶蜡	1	1	1	1				
辛酸十六/十八烷酯	11.5	11.5	11.5	11.5				

[0563]

辛酸/癸酸甘油三酯	6	6	6	6	14	14	14	14
油酸油醇酯	6	6	6	6				
丙二醇	4	4	4	4				
硬脂酸甘油酯 SE					6	6	6	6
硬脂酸					2	2	2	2
鳄梨(<i>Persea Gratissima</i>)					8	8	8	8
对羟基苯甲酸丙酯	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
对羟基苯甲酸甲酯	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
1-甲基乙内酰胺-2-酰亚胺 (1-methylhydantoine-2-imide)					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