



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105307631 B

(45)授权公告日 2018.09.18

(21)申请号 201480005345.4

(22)申请日 2014.01.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105307631 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(30)优先权数据
1350485 2013.01.21 FR
1350495 2013.01.21 FR
61/767342 2013.02.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/051015 2014.01.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/111567 EN 2014.07.24

(73)专利权人 莱雅公司

地址 法国巴黎

(72)发明人 A.鲁多 D.康多 F.拉洛雷

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 王伦伟 李炳爱

(51)Int.Cl.
A61K 8/41(2006.01)
A61Q 17/04(2006.01)
A61K 8/35(2006.01)
A61K 8/44(2006.01)
A61K 8/46(2006.01)
A61K 8/49(2006.01)
A61K 8/06(2006.01)

审查员 葛瀚麟

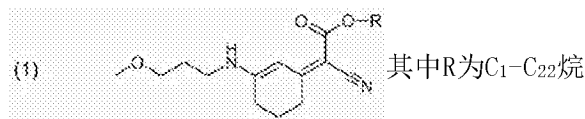
权利要求书6页 说明书35页

(54)发明名称

包含部花青和氨基取代的2-羟基二苯甲酮类型的UVA-遮蔽剂和/或亲水性有机UVA-遮蔽剂的化妆品或者皮肤病学组合物

(57)摘要

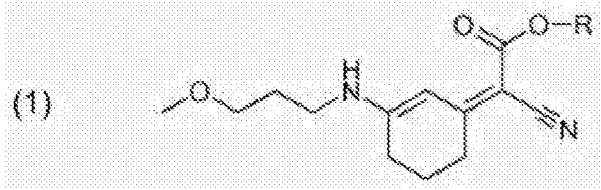
本发明涉及化妆品或者皮肤病学组合物,在生理上可接受的载体中其包含:a)至少一个油相;b)至少一种对应于下式(1)的部花青化合物以及其E/E-或者E/Z-几何异构体形式:



至少一种如上定义的根据本发明的组合物。本发明还涉及用于限制皮肤变暗和/或改善肤色颜色和/或肤色均匀性的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面施用至少一种如之前定义的组合物。本发明还涉及用于预防和/或处理角蛋白材料老化迹象的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面施用至少一种如之前定义的组合物。

1. 化妆品或者皮肤病学组合物, 在生理上可接受的载体中其包含:

- a) 至少一个油相, 和
b) 至少一种对应于下式 (1) 的部花青化合物及其E/E-或者E/Z-几何异构体形式:



其中:

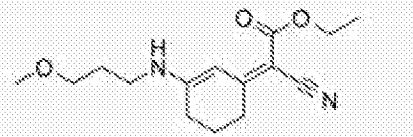
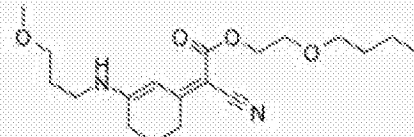
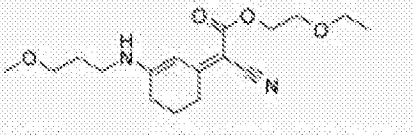
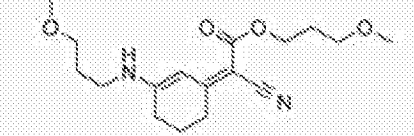
R为C₁-C₂₂烷基、C₂-C₂₂烯基、C₂-C₂₂炔基、C₃-C₂₂环烷基或者C₃-C₂₂环烯基, 所述基团可以被一个或者多个O间断, 和

- c) 至少一种UVA-遮蔽剂, 其选自
(i) 氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物和/或
(ii) 亲水性的有机UVA-遮蔽剂, 和
(iii) 它们的混合物;

所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂以大于0.5重量%的量存在, 相对于所述组合物的总重量计。

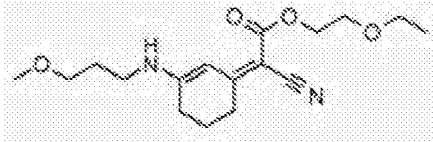
2. 根据权利要求1的组合物, 其中式(1)的一种或者多种部花青化合物选自其中R为C₁-C₂₂烷基的那些, 所述C₁-C₂₂烷基可以被一个或者多个O间断。

3. 根据权利要求1或者2的组合物, 其中式(1)的一种或者多种部花青化合物选自以下化合物及其E/E-或者E/Z-几何异构体形式:

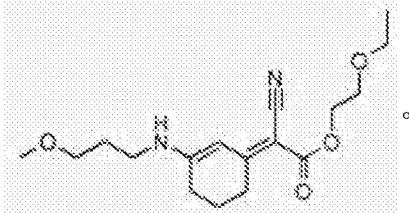
1		4	
2	(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸乙酯	5	(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 2-乙氧基乙酯
3		6	
	(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 2-甲基丙酯		(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 3-乙氧基丙酯

4. 根据权利要求3的组合物, 其中所述部花青化合物为(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)

氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸2-乙氧基乙酯(2), 其在E/Z几何构型中具有以下结构:



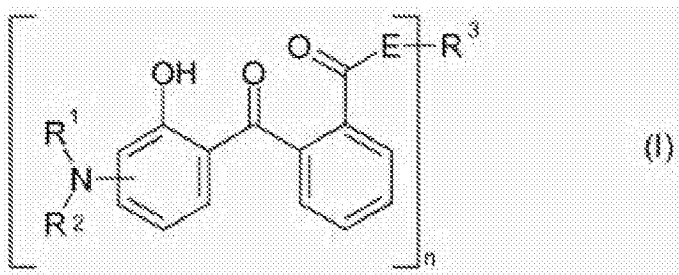
和/或在其E/E几何构型中具有以下结构:



5. 根据权利要求1或2的组合物, 其中式(1)的一种或者多种部花青化合物以0.1重量%至10重量%的浓度存在, 相对于所述组合物的总重量计。

6. 根据权利要求5的组合物, 其中式(1)的一种或者多种部花青化合物以0.2重量%至5重量%的浓度存在, 相对于所述组合物的总重量计。

7. 根据权利要求1或2的组合物, 其中一种或者多种所述氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物对应于下式(I):



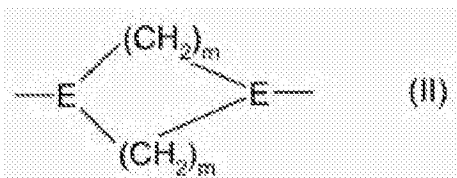
其中:

可以为相同或者不同的 R^1 和 R^2 表示 C_1-C_{20} 烷基、 C_2-C_{20} 烯基、 C_3-C_{10} 环烷基或者 C_3-C_{10} 环烯基或者与它们连接的氮原子形成5-或者6-元环;

n 为1至4的数;

当 $n = 1$ 时, R^3 表示 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烯基、 C_1-C_5 羟基烷基、 C_6-C_{12} 环己基、可以被O、N或者S取代的苯基、氨基羰基或者 C_1-C_5 烷基羰基;

当 $n = 2$ 时, R^3 表示烷基双基、环烷基双基、烯基双基或者芳基双基, 或者 R^3 与E形成式(II)的双基:



其中 m 为1至3的数;

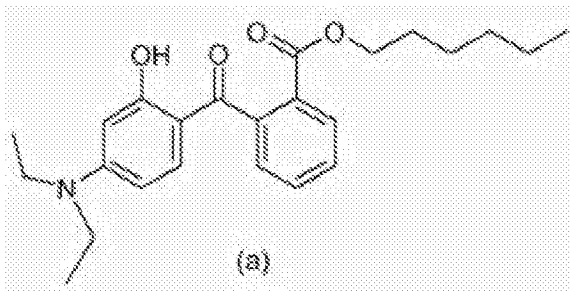
当 $n = 3$ 时, R^3 为烷基三基;

当 $n = 4$ 时, R^3 为烷基四基;

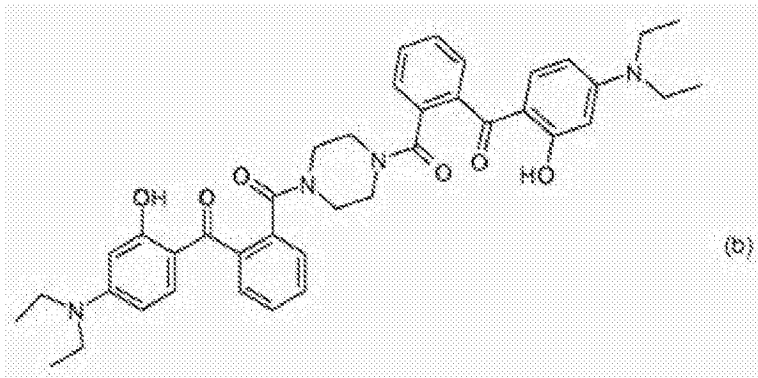
E为-O-或者-N(R^4)-或者N;

R^4 为氢或者 C_1-C_5 烷基或者 C_1-C_5 羟基烷基。

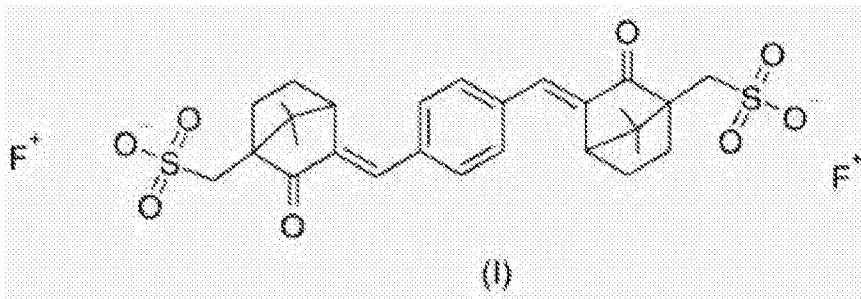
8. 根据权利要求7的组合物,其中式(I)的化合物为式(a)的2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸正-己酯:



9. 根据权利要求7的组合物,其中式(I)的化合物为式(b)的(2-{4-[2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酰基]哌嗪-1-羰基}苯基)(4-二乙基氨基-2-羟基苯基)甲酮:



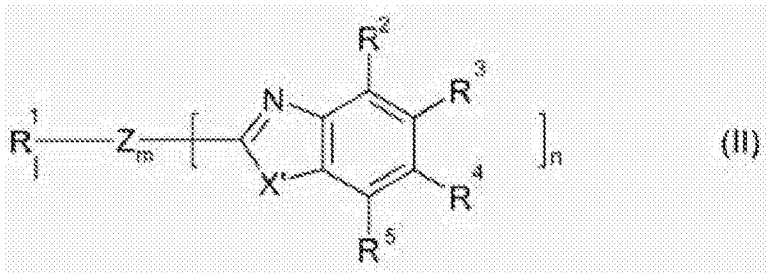
10. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂为苯-1,4-双(3-亚甲基-10-樟脑磺酸)或者其盐中的一种,及其几何异构体,其对应于以下通式(I):



其中F表示氢原子、碱金属或者基团 $\text{NH}(\text{R}_1)_3^+$,其中可以为相同或者不同的基团 R_1 表示氢原子、 C_1 - C_4 烷基或者羟基烷基或者基团 M^{n+}/n , M^{n+} 表示多价金属阳离子,其中n等于2或者3或者4。

11. 根据权利要求10的组合物,其中 M^{n+} 表示选自 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 的金属阳离子。

12. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂为包含至少两个吡啶基的化合物,其对应于以下通式(II):



其中：

- Z表示(1 + n)价的有机残基,其包含一个或者多个双键,放置所述双键使得其使限定于括号内的至少两个吡啶基的双键体系完整,以形成完全共轭的组合物;

- X¹表示S、O或者NR⁶

- R¹表示氢、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₄烷氧基、C₅-C₁₅芳基、C₂-C₁₈酰氧基、SO₃Y或者COOY;

- 可以为相同或者不同的基团R²、R³、R⁴和R⁵表示硝基或者基团R¹;

- R⁶表示氢、C₁-C₄烷基或者C₁-C₄羟基烷基;

- Y表示氢、Li、Na、K、NH₄、1/2Ca、1/2Mg、1/3Al或者用含氮有机碱中和游离酸基团所产生的阳离子;

- m为0或者1;

- n为2至6的数;

- l为1至4的数;

- 其中条件是l + n不超过数值6。

13. 根据权利要求12的组合物,其中式(II)的化合物选自其中基团Z选自以下的那些:

(a) 基于烯属直链脂族C₂-C₆烃的基团,其可以被C₅-C₁₂芳基或者C₄-C₁₀杂芳基间断;

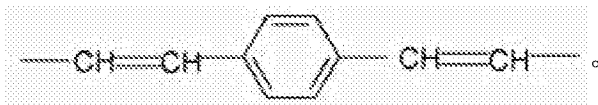
(b) C₅-C₁₅芳基,其可以被基于烯属直链脂族C₂-C₆烃的基团间断;

(c) C₃-C₁₀杂芳基残基;

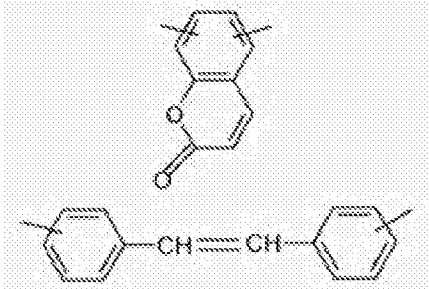
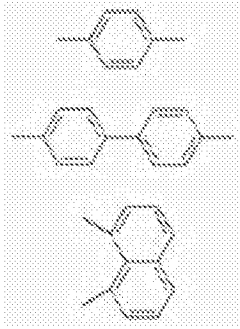
如定义于段落(a)、(b)和(c)中的所述基团Z可被以下基团取代:C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、羟基、亚甲二氧基或者任选地被一个或者两个C₁-C₅烷基取代的氨基。

14. 根据权利要求13的组合物,其中(a)可以被C₅-C₁₂芳基或者C₄-C₁₀杂芳基间断的基于烯属直链脂族C₂-C₆烃的基团选自:

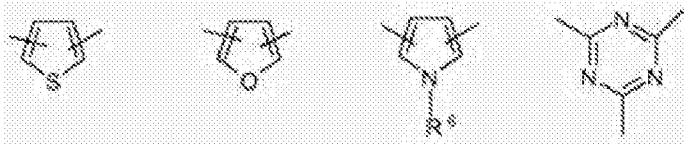
-CH=CH-、-CH=CH-CH=CH-或者



15. 根据权利要求13的组合物,其中(b)可以被基于烯属直链脂族C₂-C₆烃的基团间断的C₅-C₁₅芳基选自以下基团:



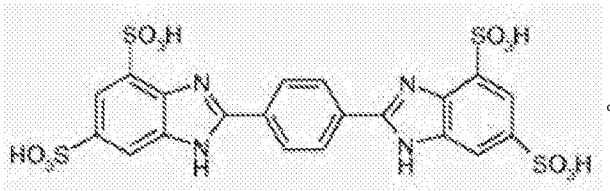
16. 根据权利要求13的组合物,其中(c) C₃-C₁₀杂芳基残基选自以下基团:



其中R⁶具有如权利要求12中所述的含义。

17. 根据权利要求12的组合物,其中式(II)的化合物每分子包含1、3或者4个SO₃Y基团。

18. 根据权利要求17的组合物,其中式(II)的化合物为具有以下结构的1,4-双(苯并咪唑基)亚苯基-3,3',5,5'-四磺酸或者其盐中的一种:



19. 根据权利要求1或2的组合物,其中所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂选自包含至少一个磺酸官能团的二苯甲酮化合物。

20. 根据权利要求19的组合物,其中所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂选自以下化合物:

二苯甲酮-4,

二苯甲酮-5,

二苯甲酮-9或者它们的混合物。

21. 根据权利要求1或2的组合物,其中一种或者多种所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂以0.6重量%至15重量%的活性材料浓度存在,相对于所述组合物的总重量计。

22. 根据权利要求21的组合物,其中一种或者多种所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂以1重量%至10重量%的活性材料浓度存在,相对于所述组合物的总重量计。

23. 用于护理和/或化妆角蛋白材料的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种限定于权利要求1至22任一项中的组合物。

24. 用于限制皮肤变暗和/或改善肤色颜色和/或肤色均匀性的非治疗性化妆方法,其

包括向所述皮肤表面上施用至少一种限定于权利要求1至22任一项中的组合物。

25. 用于预防和/或处理角蛋白材料老化迹象的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种限定于权利要求1至22任一项中的组合物。

包含部花青和氨基取代的2-羟基二苯甲酮类型的UVA-遮蔽剂 和/或亲水性有机UVA-遮蔽剂的化妆品或者皮肤病学组合物

[0001] 本发明涉及化妆品或者皮肤病学 (dermatological) 组合物, 在生理上可接受的载体中其包含:

[0002] a) 至少一个油相, 和

[0003] b) 至少一种如下文中定义的式 (1) 的部花青化合物和

[0004] c) 至少一种UVA-遮蔽剂, 其选自:

[0005] (i) 氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物

[0006] (ii) 亲水性的有机UVA-遮蔽剂, 和

[0007] (iii) 它们的混合物;

[0008] 所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂以大于0.5重量%的量存在, 相对于该组合物的总重量计。

[0009] 本发明还涉及用于护理和/或化妆角蛋白材料的非治疗性化妆方法, 其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如上定义的根据本发明的组合物。

[0010] 本发明还涉及用于限制皮肤变暗和/或改善肤色颜色和/或肤色均匀性的非治疗性化妆方法, 其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如之前定义的组合物。

[0011] 本发明还涉及用于预防和/或处理角蛋白材料老化迹象的非治疗性化妆方法, 其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如之前定义的组合物。

[0012] 已知的是, 波长在320至400 nm的UV-A射线比UV-B射线更深地穿透到皮肤中。UV-A射线引起皮肤的立即和持久致黑 (browning)。在正常条件下日常暴露在UVA射线中, 甚至在短持续时间内可造成胶原纤维和弹性蛋白的损伤, 这反映在皮肤微形貌的变化、出现皱纹和不均匀的色素沉着 (即褐斑、肤色不均匀性)。

[0013] 因此, 针对UVA射线的防护是必需的。

[0014] 迄今已提出多种光防护的组合物, 以克服通过UVA射线所诱发的影响。它们通常含有根据其自身的化学性质和根据其自身的性能通过吸收、反射或者漫射UV射线来起作用的有机和/或矿物的UV-遮蔽剂。它们通常包含脂溶性有机遮蔽剂和/或水溶性UV-遮蔽剂与金属氧化物颜料, 例如二氧化钛或者氧化锌的组成的混合物。

[0015] 同样已知的是, 波长在280 nm至400 nm的辐射可以使人的表皮晒黑, 并且波长在280至320 nm的辐射 (已知为UVB射线) 危害自然晒黑的开展。暴露也容易带来表皮的生物力学性质的不利变化, 其反映在皱纹出现, 以致皮肤过早老化。

[0016] 因此, 针对UVA和UVB射线的防护是必需的。有效的光防护产品应当同时针对UVA和UVB射线加以防护。吸收UVA辐射的UV-遮蔽剂和吸收UVB辐射的遮蔽剂的组合通常用于防晒 (antisun) 配制品中, 从而获得最大可能的防护。

[0017] 迄今已提出用于限制皮肤变暗和改善肤色颜色和均匀性的多种化妆品组合物。在防晒产品领域中公知的是, 这样的组合物可以通过使用UV-遮蔽剂, 且特别是UVB-遮蔽剂来获得。某些组合物也可含有UVA遮蔽剂。为了限制和控制促进总的色素沉着的黑色素的新合成 (neosynthesis), 该遮蔽体系应涵盖UVB防护, 但也应涵盖UVA防护, 以限制和控制导致皮

肤颜色变暗的已存在的黑色素的氧化。

[0018] 然而,找到含有特别适合于就颜色和其机械弹性性能两者而言改善皮肤品质的UV-遮蔽剂的特定组合的组合物是极困难的。特别在已色素沉着的皮肤上寻求这种改善,从而不增大黑色素的色素负载(pigmentary load)或者已存在于皮肤中的黑色素结构。

[0019] 事实上,大多数有机UV-遮蔽剂由在280至370 nm的波长范围中吸收的芳族化合物构成。除了其遮蔽阳光的能力以外,所需的光防护化合物还应当具有良好的化妆性能、在常见溶剂,和尤其在脂肪物质,例如油中的良好溶解性,以及单独或者与其它UV-遮蔽剂的组合时良好化学稳定性和良好光稳定性。它们还应为无色的,或者至少具有对于消费者而言化妆上可接受的颜色。

[0020] 迄今已知的主要缺点之一是,用于遮蔽UVA辐射的这些有机体系针对UVA射线且尤其针对波长超过370 nm的长UVA射线不是足够有效的。

[0021] 就此而论,UVA-遮蔽剂的特别有利的种类目前由氨基取代的2-羟基二苯甲酮衍生物且尤其是2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸正-己酯构成,其实际上展现了很高的固有吸收能力。这些氨基取代的2-羟基二苯甲酮衍生物本身是已知的,并且它们的结构和合成描述于专利申请EP-A-1 046 391、EP 1 133 980、DE 100 12 408和WO 2007/071 584中。

[0022] 2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸正-己酯是更特别地已知的,其由BASF公司以Uvinul A Plus®的商品名称销售。然而,这种化合物不提供在320至400 nm范围内的广泛的UV防护。具体地,其提供320 nm至370 nm,且最好至380 nm的大量防护,但是特别是不能够获得高至400 nm(包括400 nm)波长的可观测到的吸收。

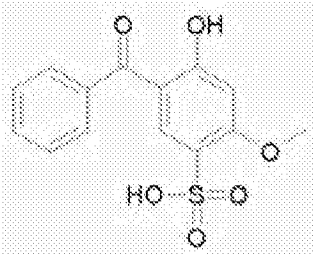
[0023] 在UVA-遮蔽剂中,在320至370 nm的波长范围内吸收的亲水性芳族有机分子是特别有利的。具体地,其在水相中的溶解度减小了配制品中所需的油量,并且因此限制通常由于亲脂性UV-遮蔽剂的存在而造成的化妆品的缺点,例如在施用时的油腻外貌。它们可以特别地用于水包油型乳剂(例如由水性分散连续相和被分散的脂肪的不连续相构成的化妆和/或皮肤病学上可接受的载体)或者油包水型乳剂(水相分散于连续的脂肪相中)中。

[0024] 在亲水性有机UVA-遮蔽剂中,苯-1,4-双(3-亚甲基-10-樟脑磺酸)及其各种盐是特别已知的,其尤其描述于专利申请FR-A-2 528 420和FR-A-2 639 347中,其为本身已知的具有320至370 nm,特别是在约345 nm处的最大吸收的遮蔽剂(“宽带(broad-band)”遮蔽剂)。

[0025] 在亲水性有机UVA-遮蔽剂中,包含至少两个携带磺基的吡啶基(benzazoly1)的化合物也已知于专利申请EP-A-0 669 323中。它们描述于专利US 2 463 264和在专利申请EP-A-0 669 323中,并且根据其中指出的合成来制备。

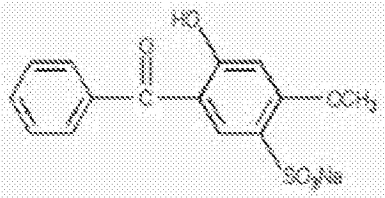
[0026] 在亲水性有机UVA-遮蔽剂中,包含至少一个磺基的二苯甲酮衍生物也是已知的,例如二苯甲酮-4,其由BASF公司以Uvinul MS 40的名称销售:

[0027]



[0028]

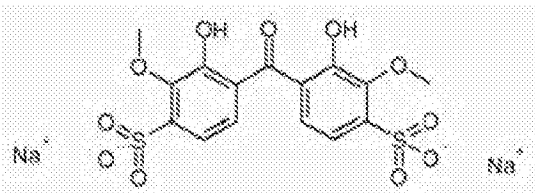
以下结构的二苯甲酮-5:



[0029]

和二苯甲酮-9,其由BASF公司以Uvinul DS 49的名称销售:

[0030]



[0031] 然而,这些化合物不提供针对320至400 nm范围内的UV辐射的广泛防护。具体地,其提供320 nm至370 nm,和最好至380 nm的大量防护,但是特别是不能够获得包括高至400 nm(包括400 nm)波长的可观测到的吸收。

[0032] 部花青化合物已知于专利US 4 195 999、专利申请W0 2004/006 878、专利申请W02008/090066、W02011/113718、W02009/027258、W02013/010590、W02013/011094、W020130/11480和以下文件:出版于2009年2月23日IP COM JOURNAL N°000179675D、出版于4月29日的IP COM JOURNAL N°000182396D、出版于2009年11月12日的IP COM JOURNAL N°000189542D、出版于03/04/2004的IP COM Journal N°IPCOM000011179D中。

[0033] 这些化合物中的某些可能显示以下缺点》:

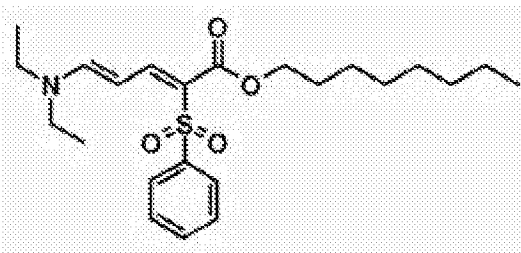
[0034] - 在常见溶剂且特别在脂肪物质,例如油中的相对不令人满意的溶解性,这可能需要费力的配制过程和/或可能导致化妆品缺点,例如在施用时的油腻效果;

[0035] - 不令人满意的化学稳定性和/或不令人满意的光稳定性;

[0036] - 产生颜色,其易于阻碍消费者使用含有它们的化妆品或者皮肤病学组合物。

[0037] 由这些部花青遮蔽剂中的某些,例如对应于以下结构的化合物MC172的化合物5-N,N-二乙基氨基-2-苯磺酰基-2,4-戊二烯酸辛酯和氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物或者亲水性UVA-遮蔽剂构成的UVA和UVB遮蔽体系

[0038]



[0039] 不总能提供280至400 nm范围内的广泛UV防护,并且尤其不能获得高至400 nm(包括400 nm)波长的可观测到的吸收。

[0040] 因此,依然存在找到基于部花青化合物和氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物和/或亲水性UVA-遮蔽剂的新型UVA-遮蔽体系的需求,其是光稳定的,并且确保针对320至400 nm的UVA射线的全面防护,其尤其具有高至400 nm(包括400 nm)波长的显著吸收,在某种程度上其随时间过去且在高温下稳定的,且无之前定义的缺点。

[0041] 申请人出乎意料地已发现,通过将至少一种选自(i)氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物、(ii)亲水性UVA-遮蔽剂和(iii)它们的混合物的UVA-遮蔽剂与至少一种特定的下文中将详细定义的式(1)的部花青化合物组合,能够实现该目的。

[0042] 此外,相比于公开于申请W02008/090066作为化合物MC11和也在申请W02009/027258中称为MC03的部花青化合物,以下本文中的式(1)的部花青化合物令人惊奇地呈现具有显著较少着色的优点。

[0043] 这些发现构成本发明的基础。

[0044] 因此根据本发明目的之一,现提供化妆品或者皮肤病学组合物,在生理上可接受的载体中其包含:

[0045] a) 至少一个油相,和

[0046] b) 至少一种在下文中定义的式(1)的部花青化合物和

[0047] c) 至少一种UVA-遮蔽剂,其选自:

[0048] (i) 氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物;

[0049] (ii) 亲水性的有机UVA-遮蔽剂和

[0050] (iii) 它们的混合物;

[0051] 所述亲水性的有机UVA-遮蔽剂以大于0.5重量%的量存在,相对于该组合物的总重量计。

[0052] 本发明还涉及用于护理和/或化妆角蛋白材料的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如上定义的根据本发明的组合物。

[0053] 本发明还涉及用于限制皮肤变暗和/或改善肤色颜色和/或肤色均匀性的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如之前定义的组合物。

[0054] 本发明还涉及用于预防和/或处理角蛋白材料老化迹象的非治疗性化妆方法,其包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如之前定义的组合物。

[0055] 本发明的其它特征、方面和优点在阅读以下的详细说明中显现。

[0056] 术语“亲水性有机UVA-遮蔽剂”意味着遮蔽320至400 nm范围内的UVA辐射的任何化妆品或者皮肤病学的有机化合物,其可以以分子形式完全地溶解于液体水相中或者其可以胶体形式(例如以胶束形式)溶解于液体水相中。所述亲水性有机UVA-遮蔽剂不同于氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物。

[0057] 表述“人类角蛋白材料”意味着皮肤(身体、面部、眼周围区域)、头发、睫毛、眉毛、体毛、指甲、嘴唇或者粘膜。

[0058] 术语“生理上可接受”意味着与皮肤和/或其外皮(integument)相兼容,其具有合意的颜色、气味和触感,并且不造成易于阻碍消费者使用该组合物的任何不可接受的不适(刺痛感、紧绷感或发红)。

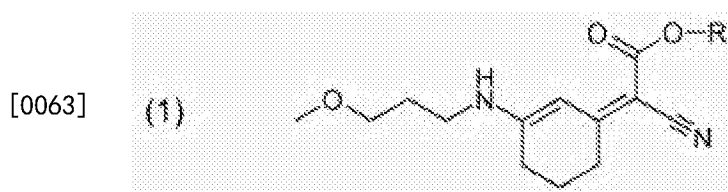
[0059] 术语“X至Y”意味着也包含极限值X和Y的数值范围。

[0060] 根据本发明,术语“预防”(“preventing”或“prevention”)意味着减少出现给出

的现象,即根据本发明的角蛋白材料老化迹象的风险,或者减慢其出现。

[0061] 部花青

[0062] 根据本发明,根据本发明的对应于下式(1)的部花青化合物,以及其E/E-或者E/Z-几何异构体形式:



[0064] 其中

[0065] R为C₁-C₂₂烷基、C₂-C₂₂烯基、C₂-C₂₂炔基、C₃-C₂₂环烷基或者C₃-C₂₂环烯基,所述基团可能被一个或者多个O间断。

[0066] 本发明的部花青化合物可以是其E/E-或者E/Z-几何异构体形式。

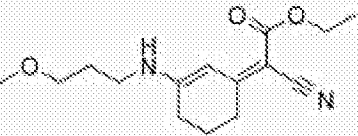
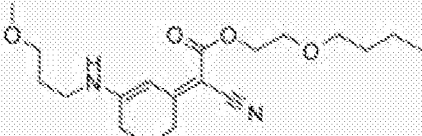
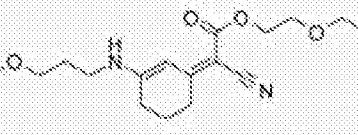
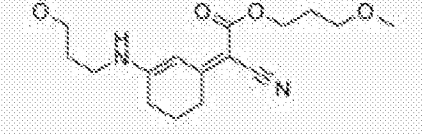
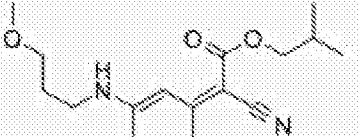
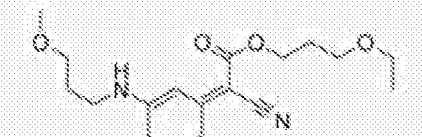


[0068] 优选的式(1)化合物是其中:

[0069] R为C₁-C₂₂烷基,其可以被一个或者多个O间断的那些。

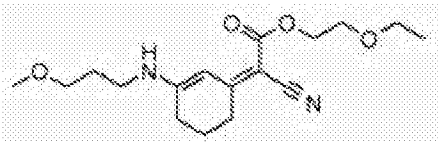
[0070] 在式(1)化合物中,更特别地使用选自以下化合物及其E/E-或者E/Z-几何异构体形式的那些:

[0071]

1	 <p>(Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸乙酯</p>	4	 <p>(Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 2-丁氧基乙酯</p>
2	 <p>(Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 2-乙氧基乙酯</p>	5	 <p>(Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 3-甲氧基丙酯</p>
3	 <p>(Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 2-甲基丙酯</p>	6	 <p>(Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸 3-乙氧基丙酯</p>

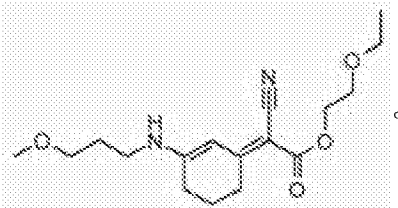
[0072] 根据本发明的一个更特别优选的方式,将使用化合物 (Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸2-乙氧基乙酯 (2), 在其E/Z几何构型中具有以下结构:

[0073]



[0074] 和/或在其E/E几何构型中具有以下结构:

[0075]



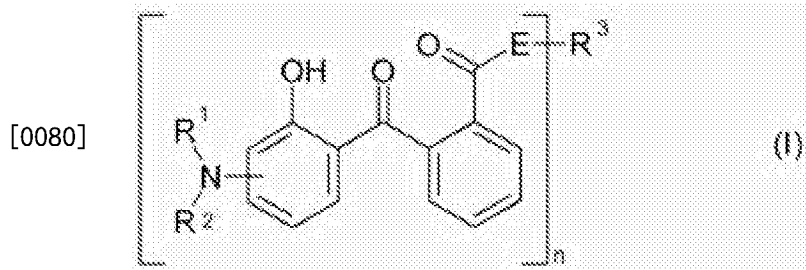
[0076] 根据本发明的式 (1) 的部花青优选地在根据本发明的组合物中以0.1重量%至10重量%, 和优选0.2重量%至5重量%的浓度存在, 相对于该组合物的总重量计。

[0077] 式 (1) 化合物可以根据描述于专利申请W02007/071 582, 在IP.com Journal (2009), 9 (5A), 29-30 IPCOM000182396D的题为“Process for producing 3-amino-2-cyclohexan-1-ylidene compounds”和 US-A-4 749 643, 第13栏第66行-第14栏第57行和就此引用的文献中的实验方案来制备。

[0078] 氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物

[0079] 根据本发明的氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物优选地选自对应于下式 (I) 的化

合物：



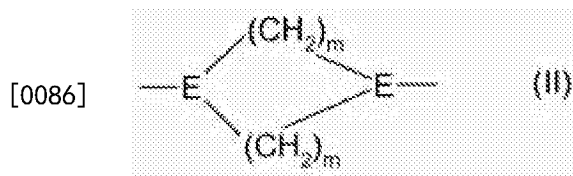
[0081] 其中

[0082] 可以为相同或者不同的 R^1 和 R^2 表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_3 - C_{10} 环烷基或者 C_3 - C_{10} 环烯基或者与它们连接的氮原子形成5-或者6-元环；

[0083] n 为1至4的数；

[0084] 当 $n = 1$ 时， R^3 表示 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烯基、 C_1 - C_5 羟基烷基、 C_6 - C_{12} 环己基、可以被O、N或者S取代的苯基、氨基羰基或者 C_1 - C_5 烷基羰基；

[0085] 当 $n = 2$ 时， R^3 表示烷基双基、环烷基双基、烯基双基或者芳基双基，或者 R^3 与E形成式(II)的双基：



[0087] 其中 m 为1至3的数；

[0088] 当 $n = 3$ 时， R^3 为烷基三基；

[0089] 当 $n = 4$ 时， R^3 为烷基四基；

[0090] E为-O-或者-N(R^4)-或者N；

[0091] R^4 为氢或者 C_1 - C_5 烷基或者 C_1 - C_5 羟基烷基。

[0092] 可以提及的 C_1 - C_{20} 烷基实例包括：甲基、乙基、正-丙基、1-甲基乙基、正-丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、正-戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正-己基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、正-庚基、正-辛基、正-壬基、正-癸基、正-十一烷基、正-十二烷基、正-十三烷基、正-十四烷基、正-十五烷基、正-十六烷基、正-十七烷基、正-十八烷基、正-十九烷基或者正-二十烷基。

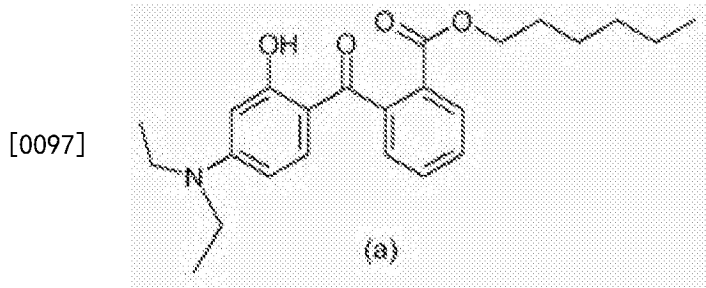
[0093] 可以提及的 C_3 - C_{10} 环烷基实例包括：环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、1-甲基环丙基、1-乙基环丙基、1-丙基环丙基、1-丁基环丙基、1-戊基环丙基、1-甲基-1-丁基环丙基、1,2-二甲基环丙基、1-甲基-2-乙基环丙基、环辛基、环壬基或者环癸基。

[0094] 作为携带有一个或者多个双键的 C_3 - C_{10} 环烯基，可以提及：环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、1,3-环己二烯基、1,4-环己二烯基、环庚烯基、环庚三烯基、环辛烯基、1,5-环辛二烯基、环辛四烯基、环壬烯基或者环癸烯基。

[0095] 作为由基团 R_1 和 R_2 与氮原子形成的5-或者6-元环的实例，可以特别提及吡咯烷或

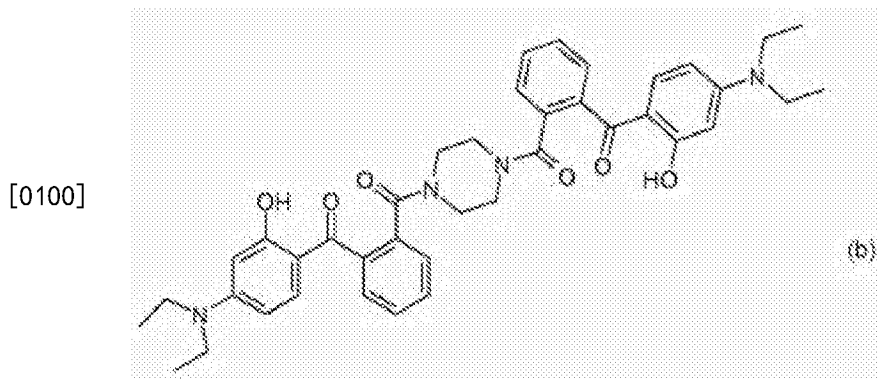
哌啶。

[0096] 最特别优选的 $n = 1$ 的式(I)化合物为式(a)的2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酸正-己酯:



[0098] 例如由BASF公司以Uvinul A Plus®的商品名称销售的产品。

[0099] 最特别优选的 $n = 2$ 的式(I)化合物为式(b)的衍生物(2-{4-[2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰基)苯甲酰基]哌嗪-1-羰基}苯基)(4-二乙基氨基-2-羟基苯基)甲酮(CAS 919803-06-8):



[0101] 其描述于专利申请WO 2007/071 584中。有利地以微粒化形式(0.02至2 μm 的平均尺寸)使用该化合物,其例如可以根据描述于专利申请GB-A-2 303 549和EP-A-893 119的微粒化工艺来获得,并且特别是以水分散体的形式。

[0102] 如上定义的式(I)化合物本身是已知的,并且其结构和合成描述于专利申请EP-A-1 046 391、EP 1 133 980、DE 100 12 408和WO 2007/071 584中。

[0103] 所述氨基取代的2-羟基二苯甲酮化合物(一种或者多种)在根据本发明的组合物中优选地以0.01重量%至10重量%和更优选0.1重量%至6重量%的含量存在,相对于该组合物的总重量计。

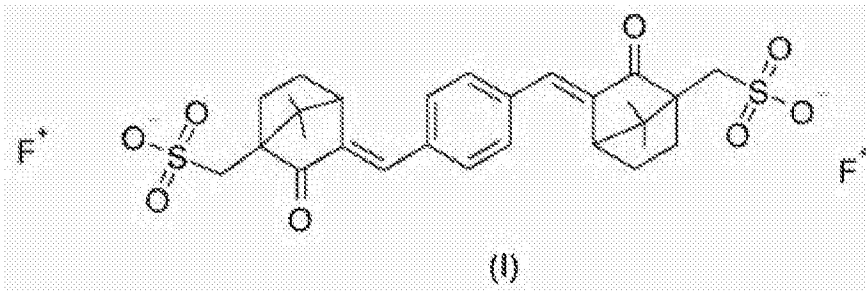
[0104] 亲水性有机UVA-遮蔽剂

[0105] 在可以根据本发明使用的亲水性有机UVA-遮蔽剂中,可以提及:

[0106] 苯-1,4-双(3-亚甲基-10-樟脑磺酸)(INCI名称:对苯二亚甲基二樟脑磺酸)及其各种盐特别地描述于专利申请FR-A-2 528 420和FR-A-2 639 347中。

[0107] 这些遮蔽剂对应于以下通式(I):

[0108]

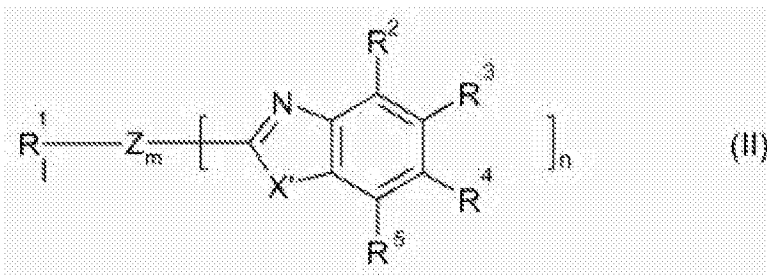


[0109] 其中F表示氢原子、碱金属或者基团 $\text{NH}(\text{R}_1)_3^+$ ，其中可以为相同或者不同的基团 R_1 表示氢原子、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或者羟基烷基或者基团 M^{n+}/n ， M^{n+} 表示多价金属阳离子，其中n等于2或者3或者4， M^{n+} 优选地表示选自 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 和 Zr^{4+} 的金属阳离子。明确地理解为，上式(I)的化合物可以绕着一个或者多个双键引起“顺-反式”异构体，并且全部的异构体包含于本发明的上下文中。

[0110] 在可以根据本发明使用的亲水性有机UVA-遮蔽剂中，还可以提及包含至少两个携带磺基的吡啶基的化合物，例如描述于专利申请EP-A-0 669 323中的那些。其描述于专利US 2 463 264和专利申请EP-A-0 669 323中，并且根据其中指出的合成来制备。

[0111] 根据本发明的包含至少两个吡啶基的化合物对应于以下通式(II)：

[0112]



[0113] 其中

[0114] - Z表示 $(1 + n)$ 价的有机残基，其包含一个或者多个双键，放置该双键使得其仅限于括号内的至少两个吡啶基的双键体系完整，以形成完全共轭的组合体；

[0115] - X' 表示S、O或者 NR^6

[0116] - R^1 表示氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 酰氧基、 SO_3Y 或者 COOY ；

[0117] - 可以为相同或者不同的基团 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 表示硝基或者基团 R^1 ；

[0118] - R^6 表示氢、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基或者 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 羟基烷基；

[0119] - Y表示氢、Li、Na、K、 NH_4 、 $1/2\text{Ca}$ 、 $1/2\text{Mg}$ 、 $1/3\text{Al}$ 或者用含氮有机碱中和游离酸基团所产生的阳离子；

[0120] - m为0或者1；

[0121] - n为2至6的数；

[0122] - l为1至4的数；

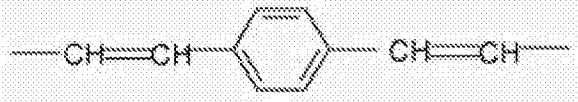
[0123] - 其中条件是 $1 + n$ 不超过数值6。

[0124] 在这些化合物中，优选的那些是其中基团Z选自以下的那些：

[0125] (a) 基于烯属直链脂族 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 烃的基团，其可以被 $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ 芳基或者 $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ 杂芳基间断，其特别地选自以下基团：

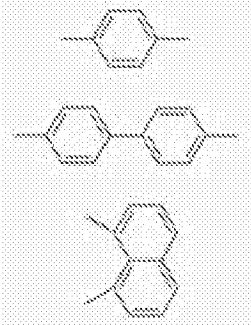
[0126] $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 或者

[0127]

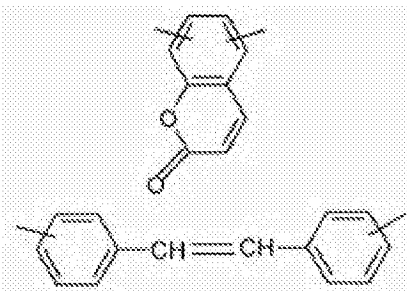


[0128] (b) C₅-C₁₅芳基,其可以被基于烯属直链脂族C₂-C₆烃的基团间断,其特别地选自以下基团:

[0129]

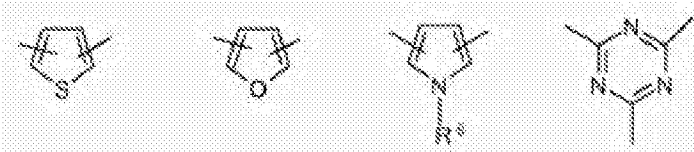


[0130]



[0131] (c) C₃-C₁₀杂芳基残基,其特别地选自以下基团:

[0132]

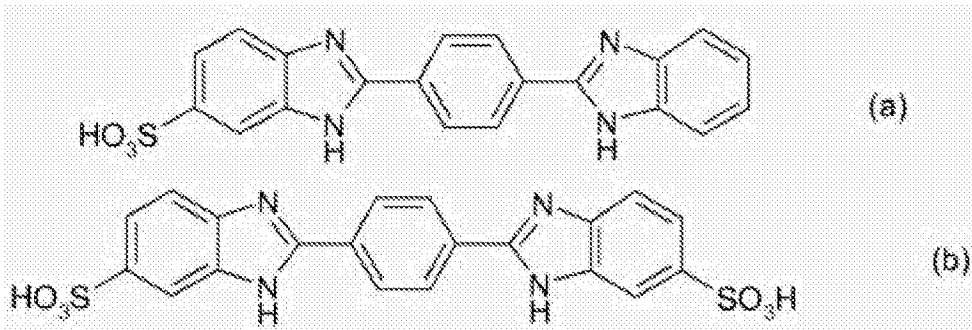


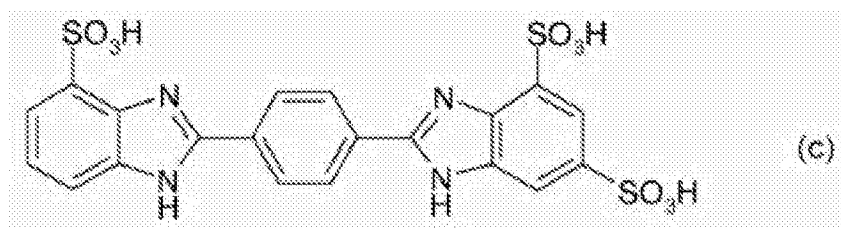
[0133] 其中R⁶具有以上指出的相同含义;如定义于段落(a)、(b)和(c)中的所述基团Z可能被以下基团取代:C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、苯氧基、羟基、亚甲二氧基或者任选地被一个或者两个C₁-C₅烷基取代的氨基。

[0134] 优选地,式(II)的化合物每分子包含1、3或者4个SO₃Y基团。

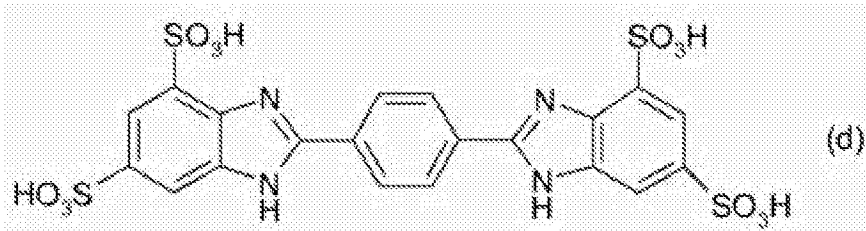
[0135] 作为可以使用的式(II)化合物的实例,可以提及具有以下结构的式(a)至(j)的化合物以及它们的盐:

[0136]

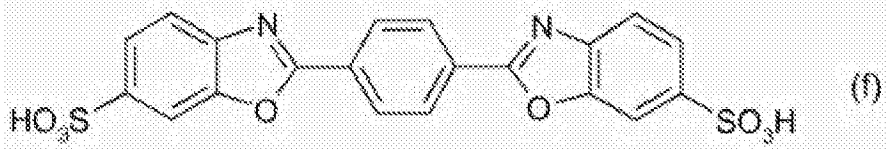
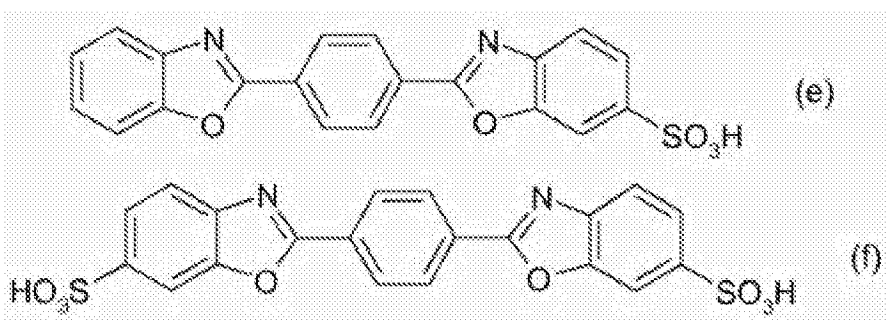




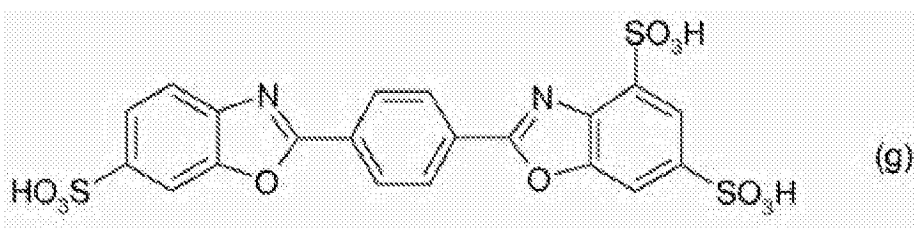
[0137]



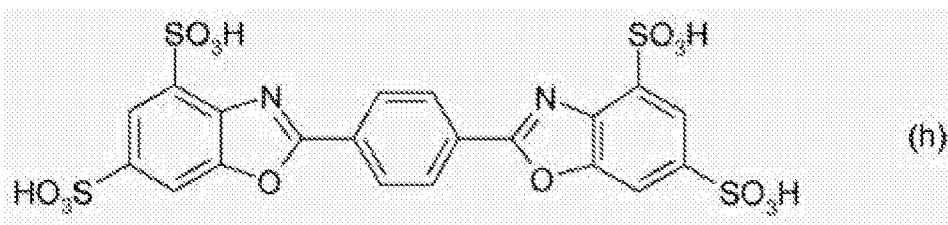
[0138]



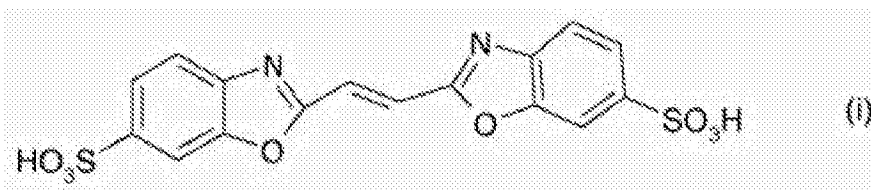
[0139]



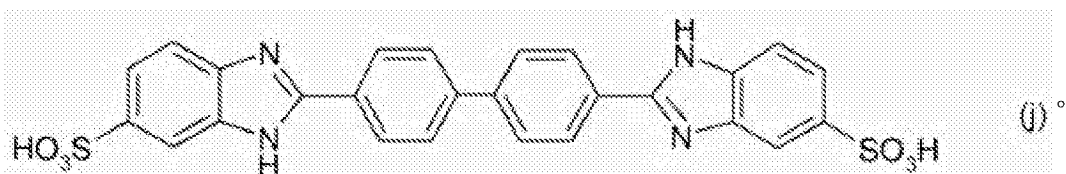
[0140]



[0141]

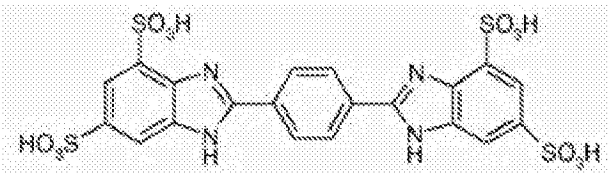


[0142]



[0143] 在所有这些化合物中,最特别地优选为具有以下机构的1,4-双(苯并咪唑基)亚苯基-3,3',5,5'-四磺酸(化合物(d))或者其盐之一(INCI名称:苯基二苯并咪唑四磺酸酯二钠),其由Symrise公司以Neo Heliopan AP®的商品名称销售:

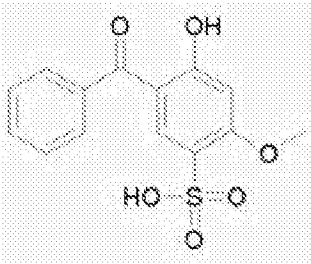
[0144]



[0145] 在可以根据本发明使用的亲水性有机UVA-遮蔽剂中,还可以提及包含至少一个磺酸官能团的二苯甲酮化合物,例如以下化合物:

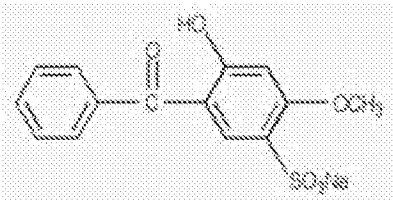
[0146] 二苯甲酮-4,其由BASF公司以Uvinul MS40®的名称销售:

[0147]



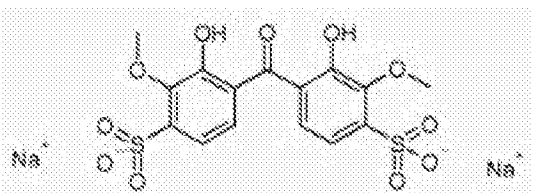
[0148] 以下结构的二苯甲酮-5:

[0149]



[0150] 二苯甲酮-9,其由BASF公司以Uvinul DS49®的名称销售:

[0151]



[0152] 在亲水性有机UVA-遮蔽剂中,更特别地使用苯-1,4-双(3-亚甲基-10-樟脑磺酸)及其各种盐(INCI名称:对苯二亚甲基二樟脑磺酸),其由Chimex公司以Mexoryl SX®的商品名称制造。

[0153] 根据本发明的亲水性有机UVA-遮蔽剂(一种或者多种)在根据本发明的组合物中优选地以0.6重量%至15重量%和优选1重量%至10重量%的活性材料浓度存在,相对于该组合物的总重量计。

[0154] 油相

[0155] 根据本发明的的组合物包含至少一个油相。

[0156] 就本发明而言,术语“油相”意味着包含用于配制本发明组合物的至少一种油和全部的脂溶性和亲脂性成分和脂肪物质的相。

[0157] 术语“油”意味着在室温(20-25℃)和大气压(760 mmHg)下为液体的任何脂肪物质。

[0158] 适合用于本发明的油可以是挥发性或者非挥发性的。

[0159] 适合用于本发明的油可以选自基于烃的油、硅油和氟油(fluoro oil)和它们的混合物。

[0160] 适合用于本发明的基于烃的油可以是动物的基于烃的油、植物的基于烃的油、矿物的基于烃的油或者合成的基于烃的油。

[0161] 适合用于本发明的油可以有利地选自矿物的基于烃的油、植物的基于烃的油、合成的基于烃的油和硅油和它们的混合物。

[0162] 就本发明而言,术语“硅油”意味着包含至少一个硅原子,且尤其是至少一个Si-O基团的油。

[0163] 术语“基于烃的油”意味着主要包含氢和碳原子的油。

[0164] 术语“氟油”意味着包含至少一个氟原子的油。

[0165] 适合用于本发明的基于烃的油还可以任选地包含氧、氮、硫和/或磷原子,例如以羟基、胺、酰胺、酯、醚或者酸基团的形式,且特别是以羟基、酯、醚或者酸基团的形式。

[0166] 除了一种或者多种亲脂性UV-遮蔽剂以外,油相通常包含至少一种挥发性或者非挥发性的基于烃的油和/或一种挥发性或者非挥发性的硅油。

[0167] 就本发明而言,术语“挥发性的油”意味着在室温和大气压下与皮肤或者角蛋白纤维接触时少于一小时内能够蒸发的油。本发明的挥发性的油(一种或者多种)是挥发性的化妆品油,其在室温下是液体,并且在室温下和在特别是0.13 Pa至40 000 Pa(10^{-3} 至300 mmHg),特别是1.3 Pa至13 000 Pa(0.01至100 mmHg)且更特别是1.3 Pa至1300 Pa(0.01至10 mmHg)的大气压下其具有非零的蒸汽压。

[0168] 术语“非挥发性的油”意味着在室温和大气压下留在皮肤或者角蛋白纤维上至少若干小时,且特别是具有小于 10^{-3} mmHg(0.13 Pa)的蒸汽压的油。

[0169] 基于烃的油

[0170] 作为可以根据本发明使用的非挥发性的基于烃的油,可以特别地提及:

[0171] (i) 源于植物的基于烃的油,例如甘油三酯,其通常是脂肪酸和丙三醇的三酯,其脂肪酸可以具有 C_4 至 C_{24} 变化的链长度,这些链可以为饱和或者不饱和的和直链或者支链的;这些油特别是麦芽油、葵花籽油、葡萄籽油、芝麻油、玉米油、杏油(apricot oil)、蓖麻油、牛油果油(shea oil)、鳄梨油、橄榄油、大豆油、甜杏仁油、棕榈油、菜籽油、棉籽油、榛子油、澳洲坚果油、荷荷芭油、苜蓿油(alfalfa oil)、罌粟油、南瓜油、葫芦油、黑醋栗油、月见草油、小米油、大麦油、藜麦油(quinoa oil)、黑麦油、红花油、烛果油(candlenut oil)、西番莲油和麝香玫瑰油;或者还为辛酸/癸酸甘油三酯,例如由Stearineries Dubois销售的那些或者由Dynamit Nobel以Miglyol 810[®]、812[®]和818[®]的名称销售的那些,

[0172] (ii) 含有10至40个碳原子的合成醚;

[0173] (iii) 矿物或者合成来源的直链或支链的烃,例如石油膏、聚癸烯、氢化的聚异丁烯例如Parleam和角鲨烷以及它们的混合物;

[0174] (iv) 合成的酯,例如式 $RCOOR'$ 的油,其中R表示含有1至40个碳原子的直链或支链的脂肪酸残基,并且 R' 表示含有1至40个碳原子的尤其是支链的基于烃的链,条件是 $R + R'$ 为 ≥ 10 ,例如鸭子尾脂腺油(purcellin oil)(辛酸十六/十八烷酯(cetostearyl octanoate))、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、苯甲酸 C_{12} - C_{15} 烷基酯,例如由Witco以Finsolv TN[®]或者Witconol TN[®],或者由Evonik Goldschmidt以Tegosoft TN[®]的商品名称销售的产品,苯甲酸2-乙基苯基酯,例如由ISP以X-Tend 226[®]的名称销售的商业产品,羊毛脂酸异丙酯(isopropyl lanolate)、月桂酸己酯、己二酸二异丙酯、异壬酸异壬酯、油

醇芥酸酯、棕榈酸2-乙基己酯、异硬脂酸异硬脂基酯、癸二酸二异丙酯,例如由Sté arineries Dubois以“Dub Dis”的名称销售的产品,醇或者多元醇的辛酸酯、癸酸酯或者蓖麻油酸酯,例如丙二醇二辛酸酯;羟基化的酯,例如乳酸异硬脂基酯或者苹果酸二异硬脂基酯;和季戊四醇酯;柠檬酸酯或者酒石酸酯,例如酒石酸二(直链C₁₂-C₁₃烷基)酯,例如由Enichem Augusta Industriale以Cosmacol ETI®的名称销售的那些,以及酒石酸二(直链C₁₄-C₁₅烷基)酯,例如由同一公司以Cosmacol ETL®名称销售的那些;或者乙酸酯;

[0175] (v) 含有支链和/或不饱和的含12至26个碳原子的基于碳的链的在室温下为液体的脂肪醇,例如辛基十二烷醇、异硬脂醇、油醇、2-己基癸醇、2-丁基辛醇或者2-十一烷基十五烷醇;

[0176] (vi) 高级的脂肪酸,例如油酸、亚油酸或者亚麻酸;

[0177] (vii) 碳酸酯,例如碳酸二辛酯,例如由Cognis公司以Cetiol CC®的名称销售的产品;

[0178] (viii) 脂肪酰胺,例如N-月桂酰肌氨酸异丙酯,例如由Ajinomoto以Eldew SL205®的商品名称销售的产品;

[0179] 和它们的混合物。

[0180] 在可以根据本发明使用的非挥发性的基于烃的油中,将更特别地优选甘油三酯和特别是辛酸/癸酸甘油三酯,合成酯和特别是异壬酸异壬酯、油醇芥酸酯、苯甲酸C₁₂-C₁₅烷基酯、苯甲酸2-乙基苯基酯和脂肪醇,特别是辛基十二烷醇。

[0181] 作为可以根据本发明使用的挥发性的基于烃的油,可以特别地提及具有8至16个碳原子的基于烃的油和特别是支链的C₈-C₁₆烷烃,例如源于石油的C₈-C₁₆异烷烃(也称为异链烷烃),例如异十二烷(也称为2,2,4,4,6-五甲基庚烷)、异癸烷或者异十六烷、以Isopar或者Permethyl商品名称销售的油、支链的C₈-C₁₆酯、新戊酸异己酯和它们的混合物。

[0182] 还可以提及描述于Cognis专利申请W0 2007/068 371或者W0 2008/155 059中的烷烃(通过至少一个碳区分的不同烷烃的混合物)。这些烷烃获自脂肪醇,其本身获自椰子油或者棕榈油。可以提及正-十一烷(C₁₁)和正-十三烷(C₁₃)的混合物,其获自来自Cognis公司的专利申请W0 2008/155 059的实施例1和2中。还可以提及正-十二烷(C₁₂)和正-十四烷(C₁₄),其由Sasol分别以Parafol 12-97®和Parafol 14-97®条目销售,以及它们的混合物。

[0183] 也可以使用其它挥发性的基于烃的油,例如石油馏出物,尤其是由Shell公司以Shell Solt®的名称销售的那些。根据一个实施方案,挥发性溶剂选自含有8至16个碳原子的挥发性的基于烃的油和它们的混合物。

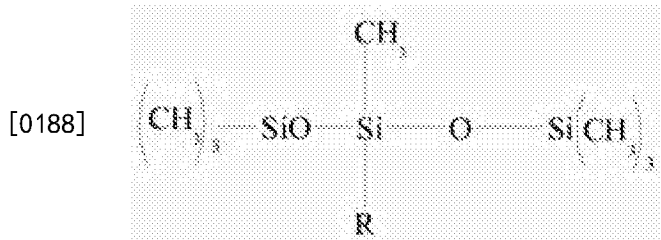
[0184] b) 硅油

[0185] 非挥发性的硅油可以特别地选自非挥发性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、包含侧链的(pendent)和/或在硅酮链末端处的烷基或者烷氧基的聚二甲基硅氧烷,其该基团各含有2至24个碳原子,或者苯基硅酮,例如苯基聚三甲基硅氧烷(phenyl trimethicone)、苯基聚二甲基硅氧烷、苯基(三甲基硅氧烷基)二苯基硅氧烷、二苯基聚二甲基硅氧烷、二苯基(甲基二苯基)三硅氧烷或者(2-苯基乙基)三甲基硅氧烷基硅酸酯((2-phenylethyl) trimethylsiloxysilicate)。

[0186] 可以提及的挥发性硅油的实例包括挥发性的直链或者环状硅油,尤其是具有粘度

≤ 8 厘斯($8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)和特别地含有2至7个硅原子的那些,这些硅酮任选地包含含1至10个碳原子的烷基或者烷氧基。作为可以用于本发明中的挥发性硅油,可以特别地提及八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷、七甲基己基三硅氧烷、七甲基辛基三硅氧烷、六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷和十二甲基五硅氧烷和它们的混合物。

[0187] 还可以提及通式(I)的挥发性的直链的烷基三硅氧烷油:



[0189] 其中R表示包含2至4个碳原子的烷基,其一个或者多个氢原子可以被氟或者氯原子替代。

[0190] 在通式(I)的油中,可以提及:

[0191] 3-丁基-1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷,

[0192] 3-丙基-1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷,

[0193] 3-乙基-1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷,

[0194] 其对应于式(I)的油,其中R分别为丁基、丙基或者乙基。

[0195] 氟油

[0196] 还可以使用挥发性氟油,例如九氟甲氧基丁烷、十氟戊烷、十四氟己烷、十二氟戊烷和它们的混合物。

[0197] 根据本发明的油相还可以包含其它的脂肪物质,其混合于或者溶解于油中。

[0198] 可以存在于该油相中的其它脂肪物质例如可以是:

[0199] - 脂肪酸,其选自包含8至30个碳原子的脂肪酸,例如硬脂酸、月桂酸、棕榈酸和油酸;

[0200] - 蜡,其选自例如以下的蜡:羊毛脂、蜂蜡、巴西棕榈蜡或者小烛树蜡、石蜡、褐煤蜡、微晶蜡、矿蜡(ceresin)或者地蜡(ozokerite),或者合成蜡,例如聚乙烯蜡或者费-托蜡;

[0201] - 胶,其选自硅酮胶(silicone gum)(聚二甲基硅氧烷醇);

[0202] - 糊状化合物,例如聚合或者非聚合的硅酮化合物、丙三醇低聚物的酯、丙酸二十烷基酯、脂肪酸甘油三酯和它们的衍生物;

[0203] - 和它们的混合物。

[0204] 优选地,包含能够溶于该同一相中的所述组合物的全部亲脂性物质的总的油相代表相对于该组合物总重量的5重量%至95重量%,且优选10重量%至80重量%。

[0205] 水相

[0206] 根据本发明的组合物也可包含至少一个水相。

[0207] 该水相包含水和任选的其它的水溶性或者可与水混溶的有机溶剂。

[0208] 适合用于本发明中的水相可以包括例如选自天然泉水的水,例如来自La Roche-Posay的水、来自Vittel的水或者来自Vichy的水或者花水(floral water)。

[0209] 适合用于本发明中的水溶性或者可以与水混溶的溶剂包括短链一元醇,例如C₁-C₄一元醇,例如乙醇或者异丙醇;二元醇或者多元醇,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、己二醇、二乙二醇、二丙二醇、2-乙氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、丙三醇和山梨醇和它们的混合物。

[0210] 根据一个优选的实施方案,可以更特别地使用乙醇、丙二醇、丙三醇和它们的混合物。

[0211] 根据本发明的一种特殊形式,包含能够溶于该同一相中的所述组合物的全部亲水性物质的总的水相代表相对于该组合物总重量的5重量%至95重量%,和优选10重量%至80重量%。

[0212] 添加剂

[0213] 附加的UV-遮蔽剂

[0214] 根据本发明的组合物还可以含有一种或者多种选自亲水性、亲脂性或者不可溶的有机UV-遮蔽剂的附加的UV-遮蔽剂,和/或一种或者多种矿物颜料。其将优选地由至少一种亲水性、亲脂性或者不可溶的有机UV-遮蔽剂组成。

[0215] 术语“亲水性UV-遮蔽剂”意味着用于遮蔽UV辐射的任何化妆品或者皮肤病学的有机或者矿物的化合物,其可以分子形式完全地溶解于液体水相中,或者其可以胶体形式(例如以胶束形式)溶解于液体水相中。

[0216] 术语“亲脂性遮蔽剂”意味着用于遮蔽UV辐射的任何化妆品或者皮肤病学的有机或者矿物的化合物,其可以分子状态完全地溶解于液体脂肪相中,或者其可以胶体形式(例如以胶束形式)溶解于液体脂肪相中。

[0217] 术语“不可溶的UV-遮蔽剂”意味着用于遮蔽UV辐射的任何化妆品或者皮肤病学的有机或者矿物的化合物,其具有小于0.5重量%的在水中的溶解度,和小于0.5重量%的在大多数有机溶剂中的溶解度,该有机溶剂例如为液体石蜡、脂肪醇苯甲酸酯和脂肪酸甘油三酯,例如由Dynamit Nobel公司销售的Miglyol 812[®]。将在70°C下确定的该溶解度定义为与恢复到室温之后在悬浮液中的过量固体平衡的在溶剂中溶解状态下产品的量。其可以容易地在实验室中评定。

[0218] 根据本发明的组合物还可以含有除了羟基氨基二苯甲酮化合物和亲水性UVA-遮蔽剂以外的选自亲水性、亲脂性或者不可溶的有机UV-遮蔽剂的一种或者多种附加的UV-遮蔽剂,和/或一种或者多种矿物颜料。其优选地由至少一种亲水性、亲脂性或者不可溶的有机UV-遮蔽剂组成。

[0219] 该附加的UV-遮蔽剂特别地选自肉桂化合物;邻氨基苯甲酸酯化合物;水杨酸化合物;亚苄基樟脑化合物;二苯甲酮化合物; β , β -二苯基丙烯酸酯化合物;三嗪化合物;苯并三唑化合物;亚苄基丙二酸酯化合物,特别是在专利US 5 624 663中引用的那些;苯并咪唑衍生物;咪唑啉化合物;双-吡啶基化合物,如描述于专利EP 669 323和US 2 463 264中;对-氨基苯甲酸(PABA)化合物;亚甲基双(羟基苯基苯并三唑)化合物,如描述于专利申请US 5 237 071、US 5 166 355、GB 2 303 549、DE 197 26 184和EP 893 119中;苯并噁唑化合物,如描述于专利申请EP 0 832 642、EP 1 027 883、EP 1 300 137和DE 101 62 844中;遮蔽(screening)聚合物和遮蔽硅酮,例如特别地描述于专利申请WO 93/04665中的那些;基于 α -烷基苯乙烯的二聚体,例如描述于专利申请 DE 198 55 649中的那些;4,4-二芳基丁二

烯化合物,如描述于专利申请EP 0 967 200、DE 197 46 654、DE 197 55 649、EP-A-1 008 586、EP 1 133 980 和EP 133 981中,和它们的混合物。

[0220] 作为有机的光防护剂的实例,可以提及以下以其INCI名称表示的那些:

[0221] 肉桂化合物:

[0222] 甲氧基肉桂酸乙基己酯,其特别地由DSM Nutritional Products以Parsol MCX®的商品名称销售,

[0223] 甲氧基肉桂酸异丙酯,

[0224] 对-甲氧基肉桂酸异戊酯,其由Symrise以Neo Heliopan E 1000®的商品名称销售,

[0225] DEA甲氧基肉桂酸酯,

[0226] 二异基肉桂酸甲丙酯(Diisopropyl Methyl Cinnamate),

[0227] 甘油乙基己酸酯二甲氧基肉桂酸酯(Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate)。

[0228] 对-氨基苯甲酸化合物:

[0229] PABA,

[0230] PABA乙酯,

[0231] 二羟基丙基PABA乙基,

[0232] 二甲基 PABA乙基己酯,其特别地由ISP以Escalol 507®的名称销售,

[0233] PABA甘油酯,

[0234] PEG-25 PABA,其由BASF以Uvinul P 25®的名称销售。

[0235] 水杨酸化合物:

[0236] 胡莫柳酯(homosalate),其由Rona/EM Industries以Eusolex HMS®的名称销售,

[0237] 水杨酸乙基己酯,其由Symrise以Neo Heliopan OS®的名称销售,

[0238] 二丙二醇水杨酸酯,其由Scher以Dipsal®的名称销售,

[0239] TEA水杨酸酯,其由Symrise以Neo Heliopan TS®的名称销售。

[0240] β,β -二苯基丙烯酸酯化合物:

[0241] 氰双苯丙烯酸辛酯(Octocrylene),其特别地由BASF以Uvinul N 539®的商品名称销售,

[0242] 氰双苯丙烯酸乙酯(Etocrylene),其特别地由BASF以Uvinul N 35®的商品名称销售。

[0243] 二苯甲酮化合物:

[0244] 二苯甲酮-1,其由BASF以Uvinul 400®的商品名称销售,

[0245] 二苯甲酮-2,其由BASF以Uvinul 50®的商品名称销售,

[0246] 二苯甲酮-3或者氧苯酮,其由BASF以Uvinul M 40®的商品名称销售,

[0247] 二苯甲酮-6,其由Norquay以Helisorb 11®的商品名称销售,

[0248] 二苯甲酮-8,其由American Cyanamid以Spectra-Sorb UV-24®的商品名称销售,

[0249] 二苯甲酮-12。

[0250] 亚苄基樟脑化合物:

[0251] 3-亚苄基樟脑,其由Chimex以Mexoryl SD®的名称制造,

- [0252] 4-甲基亚苄基樟脑,其由Merck以Eusolex 6300®的名称销售,
- [0253] 聚丙烯酰胺基甲基亚苄基樟脑,其由Chimex以Mexoryl SW®的名称制造。
- [0254] 苯基苯并咪唑化合物:
- [0255] 苯基苯并咪唑磺酸,其特别地由Merck以Eusolex 232®的商品名称销售。
- [0256] 苯基苯并三唑化合物:
- [0257] 甲酚曲唑三硅氧烷(Drometrizole Trisiloxane),其由Rhodia Chimie以Silatrizole®的名称销售。
- [0258] 亚甲基双(羟苯基苯并三唑)化合物:
- [0259] 亚甲基双(苯并三唑基)四甲基丁基苯酚,特别是以固体形式,例如由Fairmount Chemical以Mixxim BB/100®的商品名称销售的产品,或者以具有0.01至5 μm,更特别是0.01至2 μm和更特别是0.020至2 μm的平均粒度的微粒化颗粒的水分散体形式,其具有至少一种具有结构 $C_nH_{2n+1}O(C_6H_{10}O_5)_xH$ 的烷基多葡萄糖苷表面活性剂,其中n为8至16的整数,和x为 $(C_6H_{10}O_5)$ 单元的平均聚合度并且为1.4至1.6,如描述于专利GB-A-2 303 549中,其特别地由BASF以Tinosorb M®的商品名称销售,或者以具有0.02至2 μm,更特别是0.01至1.5 μm和更特别是0.02至1 μm的平均粒度的微粒化颗粒在至少一种具有至少为5的甘油聚合度的聚甘油单(C₈-C₂₀)烷基酯的存在下的水分散体形式,例如描述于专利申请WO 2009/063 392中的水分散体。
- [0260] 三嗪化合物:
- [0261] - 双(乙基己基氧基苯酚)甲氧基苯基三嗪,其由BASF以Tinosorb S®的商品名称销售,
- [0262] - 乙基己基三嗪酮,其特别地由BASF以Uvinul T150®的商品名称销售,
- [0263] - 二乙基己基丁酰胺基三嗪酮,其由Sigma 3V以Uvasorb HEB®的商品名称销售,
- [0264] - 2,4,6-三(4'-氨基亚苄基丙二酸二新戊酯)-均-三嗪(2,4,6-Tris(dineopentyl 4'-aminobenzalmalonate)-s-triazine),
- [0265] - 2,4,6-三(4'-氨基亚苄基丙二酸二异丁酯)-均-三嗪,
- [0266] - 2,4-双(4'-氨基苯甲酸正-丁酯)-6-(氨基丙基三硅氧烷)-均-三嗪,
- [0267] - 2,4-双(4'-氨基亚苄基丙二酸二新戊酯)-6-(4'-氨基苯甲酸正-丁酯)-均-三嗪,
- [0268] - 被萘基或者聚苯基取代的对称的三嗪遮蔽剂,其描述于专利US 6 225 467、专利申请WO 2004/085 412(参见化合物6和9)或者文件“Symmetrical Triazine Derivatives”,IP.COM IPCOM000031257 Journal,INC,West Henrietta,NY,US(2014年9月20日)中,特别是2,4,6-三(二苯基)三嗪和2,4,6-三(三联苯基)三嗪,其在专利申请WO 06/035 000、WO 06/034 982、WO 06/034 991、WO 06/035 007、WO 2006/034 992和WO 2006/034 985中也被提及,有利地以微粒化形式(0.02至3 μm的平均粒度)使用这些化合物,其可以例如根据描述于专利申请GB-A-2 303 549和EP-A-893 119中的微粒化工艺来获得,并且特别是以水分散体形式;
- [0269] - 被两个氨基苯甲酸酯基团取代的硅酮三嗪,如描述于专利EP 0 841 341中,特别是2,4-双(4'-氨基亚苄基丙二酸正-丁酯)-6-[(3-{1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基}丙基)氨基]-均-三嗪(2,4-bis(n-butyl 4'-

aminobenzalmalonate)-6-[(3-{1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl}propyl)amino]-s-triazine)。

[0270] 邻氨基苯甲酸化合物：

[0271] 邻氨基苯甲酸薄荷酯，其由Symrise以Neo Heliopan MA®的商品名称销售。

[0272] 咪唑啉化合物：

[0273] 二甲氧基亚苄基二氧代咪唑啉丙酸乙基己酯(Ethylhexyl dimethoxybenzylidene dioxoimidazoline propionate)。

[0274] 亚苄基丙二酸酯化合物：

[0275] 携带亚苄基丙二酸酯官能团的聚有机硅氧烷，例如聚硅酮-15，其由Hoffmann-LaRoche以Parsol SLX®的商品名称销售。

[0276] 4,4-二芳基丁二烯化合物：

[0277] 1,1-二羧基(2,2'-二甲基丙基)-4,4-二苯基丁二烯。

[0278] 苯并噁唑化合物：

[0279] 2,4-双[5-(1,1-二甲基丙基)苯并噁唑-2-基(4-苯基)亚氨基]-6-(2-乙基己基)亚氨基-1,3,5-三嗪，其由Sigma 3V以Uvasorb K2A®的名称销售。

[0280] 优选的有机遮蔽剂选自：

[0281] 甲氧基肉桂酸乙基己酯，

[0282] 水杨酸乙基己酯，

[0283] 胡莫柳酯，

[0284] 氰双苯丙烯酸辛酯，

[0285] 苯基苯并咪唑磺酸，

[0286] 二苯甲酮-3，

[0287] 4-甲基亚苄基樟脑，

[0288] 亚甲基双(苯并三唑基)四甲基丁基苯酚，

[0289] 双(乙基己基氧基苯酚)甲氧基苯基三嗪，

[0290] 乙基己基三嗪酮，

[0291] 二乙基己基丁酰胺基三嗪酮，

[0292] 2,4,6-三(4'-氨基亚苄基丙二酸二新戊酯)-均-三嗪，

[0293] 2,4,6-三(4'-氨基亚苄基丙二酸二异丁酯)-均-三嗪，

[0294] 2,4-双(4'-氨基苯甲酸正-丁酯)-6-(氨基丙基三硅氧烷)-均-三嗪，

[0295] 2,4-双(4'-氨基亚苄基丙二酸二新戊酯)-6-(4'-氨基苯甲酸正-丁酯)-均-三嗪，

[0296] 2,4-双(4'-氨基亚苄基丙二酸正-丁酯)-6-[(3-{1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基}丙基)氨基]-均-三嗪，

[0297] 2,4,6-三(二苯基)三嗪，

[0298] 2,4,6-三(三联苯基)三嗪，

[0299] 甲酚曲唑三硅氧烷，

[0300] 聚硅酮-15，

[0301] 1,1-二羧基(2,2'-二甲基丙基)-4,4-二苯基丁二烯，

[0302] 2,4-双[4-[5-(1,1-二甲基丙基)苯并噁唑-2-基]苯基亚氨基]-6-[(2-乙基己基)

亚氨基]-1,3,5-三嗪,

[0303] 和它们的混合物。

[0304] 特别优选的有机遮蔽剂选自:

[0305] 水杨酸乙基己酯,

[0306] 胡莫柳酯,

[0307] 氰双苯丙烯酸辛酯,

[0308] 双(乙基己基氧基苯酚)甲氧基苯基三嗪,

[0309] 乙基己基三嗪酮,

[0310] 二乙基己基丁酰胺基三嗪酮,

[0311] 2,4-双(4'-氨基亚苄基丙二酸正-丁酯)-6-[(3-{1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基}丙基)氨基]-均-三嗪,

[0312] 甲酚曲唑三硅氧烷,

[0313] 和它们的混合物。

[0314] 根据本发明使用的矿物UV-遮蔽剂为金属氧化物颜料。更优选地,本发明的矿物UV-遮蔽剂是具有平均基本(elementary)粒度小于或者等于0.5 μm ,更优选为0.005至0.5 μm ,甚至更优选为0.01至0.2 μm ,还更好为0.01至0.1 μm 和更优选是0.015至0.05 μm 的金属氧化物颗粒。

[0315] 其可以特别地选自氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化锆和氧化铈或者它们的混合物。

[0316] 此类经涂覆或者未涂覆的金属氧化物颜料特别地描述于专利申请EP-A-0 518 773中。可以提及的商业颜料包括由Sachtleben Pigments、Tayca、Merck和Degussa公司销售的产品。

[0317] 该金属氧化物颜料可以是经涂覆或者未涂覆的。

[0318] 经涂覆的颜料是已经经受一种或者多种用化合物进行的化学、电子、机械化学和/或机械性质的表面处理的颜料,该化合物例如是氨基酸、蜂蜡、脂肪酸、脂肪醇、阴离子表面活性剂、卵磷脂、脂肪酸的钠、钾、锌、铁或者铝盐、(钛或者铝的)金属醇盐、聚乙烯、硅酮、蛋白质(胶原蛋白和弹性蛋白)、烷醇胺、氧化硅、金属氧化物或者六偏磷酸钠。

[0319] 该经涂覆的颜料更特别是已经用以下物质涂覆的氧化钛:

[0320] - 二氧化硅,例如来自Ikeda公司的产品Sunveil,

[0321] - 二氧化硅和氧化铁,例如来自Ikeda公司的产品Sunveil F,

[0322] - 二氧化硅和氧化铝,例如来自Tayca公司的产品Microtitanium Dioxide MT 500 SA和Microtitanium Dioxide MT 100 SA和来自Tioxide公司的Tioveil,

[0323] - 氧化铝,例如来自Ishihara公司的产品Tipaque TT0-55 (B)和Tipaque TT0-55 (A)和来自Sachtleben Pigments公司的UVT 14/4,

[0324] - 氧化铝和硬脂酸铝,例如来自Tayca公司的产品Microtitanium Dioxide MT 100 T、MT 100 TX、MT 100 Z和MT-01,来自Uniqema公司的产品Solaveil CT-10 W和Solaveil CT 100和来自Merck公司的产品Eusolex T-AVO,

[0325] - 二氧化硅、氧化铝和藻酸,例如来自Tayca公司的产品MT-100 AQ,

[0326] - 氧化铝和月桂酸铝,例如来自Tayca公司的产品Microtitanium Dioxide MT 100 S,

- [0327] - 氧化铁和硬脂酸铁,例如来自Tayca公司的产品Microtitanium Dioxide MT 100 F,
- [0328] - 氧化锌和硬脂酸锌,例如来自Tayca公司的产品BR 351,
- [0329] - 二氧化硅和氧化铝,并且用硅酮处理,例如来自Tayca公司的产品Microtitanium Dioxide MT 600 SAS、Microtitanium Dioxide MT 500 SAS或者Microtitanium Dioxide MT 100 SAS,
- [0330] - 二氧化硅、氧化铝和硬脂酸铝,并且用硅酮处理,例如来自Titan Kogyo公司的产品STT-30-DS,
- [0331] - 二氧化硅,并且用硅酮处理,例如来自Sachtleben Pigments公司的产品UV-Titan X 195,
- [0332] - 氧化铝,并且用硅酮处理,例如来自Ishihara公司的产品Tipaque TT0-55 (S)或者来自Sachtleben Pigments公司的UV Titan M 262,
- [0333] - 三乙醇胺,例如来自Titan Kogyo公司的产品STT-65-S,
- [0334] - 硬脂酸,例如来自Ishihara公司的产品Tipaque TT0-55 (C),
- [0335] - 六偏磷酸钠,例如来自Tayca公司的产品Microtitanium Dioxide MT 150 W,
- [0336] - 用辛基三甲基硅烷处理的TiO₂,其由Degussa Silices公司以T 805的商品名称销售,
- [0337] - 用聚二甲基硅氧烷处理的TiO₂,其由Cardre公司以70250 Cardre UF TiO₂Si₃的商品名称销售,
- [0338] - 用聚二甲基氢硅氧烷处理的锐钛矿/金红石TiO₂,其由Color Techniques公司以Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic的商品名称销售。
- [0339] 还可以提及用至少一种过渡金属,例如铁、锌或者锰,且更特别是锰掺杂的TiO₂颜料。优选地,所述经掺杂的颜料是油性分散体形式的。存在于该油性分散体中的油优选地选自甘油三酯,包括癸酸/辛酸的甘油三酯。氧化钛颗粒的油性分散体还可以包含一种或者多种分散剂,例如脱水山梨糖醇酯,例如脱水山梨糖醇异硬脂酸酯或者丙三醇的聚氧化烯化的脂肪酸酯,例如TRI-PPG3肉豆蔻基醚柠檬酸酯和聚甘油-3聚蓖麻油酸酯。优选地,氧化钛颗粒的油性分散体包含至少一种分散剂,其选自丙三醇的聚氧化烯化的脂肪酸酯。更特别地可以提及用锰掺杂的TiO₂颗粒在癸酸/辛酸甘油三酯中在TRI-PPG3肉豆蔻基醚柠檬酸酯和聚甘油-3聚蓖麻油酸酯和脱水山梨糖醇异硬脂酸酯的存在下的油性分散体,其具有INCI名称:二氧化钛(和)TRI-PPG3肉豆蔻基醚柠檬酸酯(和)聚甘油-3聚蓖麻油酸酯(和)脱水山梨糖醇异硬脂酸酯,例如由Croda公司以Optisol TD50的商品名称销售的产品。
- [0340] 未涂覆的氧化钛颜料例如由Tayca公司以Microtitanium Dioxide MT 500 B或者Microtitanium Dioxide MT 600 B的商品名称销售,由Degussa公司以P 25的名称销售,由Wackher公司以Transparent Titanium Oxide PW的名称销售,由Miyoshi Kasei公司以UFTR的名称销售,由Tomen公司以ITS的名称销售,和由Tioxide公司以Tioveil AQ的名称销售。
- [0341] 未涂覆的氧化锌颜料例如是:
- [0342] - 由Sunsmart公司以Z-Cote的名称销售的那些;
- [0343] - 由Elementis公司以Nanox的名称销售的那些;

- [0344] - 由Nanophase Technologies公司以Nanogard WCD 2025的名称销售的那些。
- [0345] 经涂覆的氧化锌颜料例如是：
- [0346] - 由Toshibi公司以Zinc Oxide CS-5的名称销售的那些(用聚甲基氢硅氧烷(polymethylhydrogenosiloxane)涂覆的ZnO)；
- [0347] - 由Nanophase Technologies公司以Nanogard Zinc Oxide FN的名称销售的那些(作为在Finsolv TN, 苯甲酸C₁₂-C₁₅烷基酯中的40%的分散体)；
- [0348] - 由Daito公司以Daitopersion Zn-30和Daitopersion Zn-50的名称销售的那些(环聚甲基硅氧烷/氧乙烯化的聚二甲基硅氧烷中的分散体,其含有30%或者50%的用二氧化硅和聚甲基氢硅氧烷涂覆的氧化锌)；
- [0349] - 由Daikin公司以NFD Ultrafine ZnO的名称销售的那些(用磷酸全氟烷基酯和基于全氟烷基乙基的共聚物涂覆的ZnO,以在环戊硅氧烷中的分散体的形式)；
- [0350] - 由Shin-Etsu公司以SPD-Z1的名称销售的那些(用硅酮-接枝的丙烯酸聚合物涂覆的ZnO,其分散于环二甲基硅氧烷中)；
- [0351] - 由ISP公司以Escalol Z100的名称销售的那些(氧化铝处理的ZnO,其分散于甲氧基肉桂酸乙基己酯/PVP-十六烯共聚物/聚甲基硅氧烷混合物)；
- [0352] - 由Fuji Pigment公司以Fuji ZnO-SMS-10的名称销售的那些(用二氧化硅和聚甲基硅倍半氧烷(polymethylsilsesquioxane)涂覆的ZnO)；
- [0353] - 由Elementis公司以Nanox Gel TN的名称销售的那些(以55%的浓度分散于苯甲酸C₁₂-C₁₅烷基酯与羟基硬脂酸缩聚物中的ZnO)。
- [0354] 未涂覆的氧化铈颜料可以例如是由Rhône-Poulenc公司以Colloidal Cerium Oxide名称销售的那些。
- [0355] 未涂覆的氧化铁颜料为例如由Arnaud公司以Nanogard WCD 2002 (FE 45B) Nanogard Iron FE 45 BL AQ、Nanogard FE 45R AQ和Nanogard WCD 2006 (FE 45R)的名称销售的,或者由Mitsubishi公司以TY-220的名称销售的。
- [0356] 经涂覆的氧化铁颜料为例如由Arnaud公司以Nanogard WCD 2008 (FE 45B FN)、Nanogard WCD 2009 (FE 45B 556)、Nanogard FE 45 BL 345和Nanogard FE 45 BL的名称销售的或者由BASF公司以Transparent Iron Oxide的名称销售的。
- [0357] 还可以提及金属氧化物,特别是二氧化钛和二氧化铈的混合物,包括用二氧化硅涂覆的二氧化钛和二氧化铈的等重混合物,其由Ikeda公司以Sunveil A的名称销售,以及用氧化铝、二氧化硅和硅酮涂覆的二氧化钛和二氧化铈的混合物,例如由Sachtleben Pigments公司销售的产品M 261,或者用氧化铝、二氧化硅和丙三醇涂覆的,例如由Sachtleben Pigments公司销售的产品M 211。
- [0358] 根据本发明,经涂覆或者未涂覆的氧化钛颜料是特别优选的。
- [0359] 根据本发明的附加的UV-遮蔽剂优选地在根据本发明的组合物中以0.1重量%至45重量%,和特别是5重量%至30重量%的含量存在,相对于该组合物的总重量计。
- [0360] b) 其它添加剂:
- [0361] 根据本发明的组合物还可以包含常规的化妆品辅助剂,其特别地选自有机溶剂,离子或者非离子的增稠剂,软化剂,湿润剂,遮光剂,稳定剂,润肤剂,硅酮,消泡剂,香料,防腐剂,阴离子、阳离子、非离子、两性离子或者两性的表面活性剂,活性剂,填料,聚合物,推

进剂,碱化或者酸化剂或者常用于化妆品和/或皮肤病学领域中的任何其它成分。

[0362] 在有机溶剂中,可以提及除了如上定义的C₁-C₄一元烷醇以外的醇和尤其短链C₂-C₈多元醇,例如丙三醇,或者二元醇,例如辛乙二醇、1,2-戊二醇、丙二醇,丁二醇,二醇和二醇醚,例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、二丙二醇或者二乙二醇。

[0363] 作为增稠剂,可以提及羧基乙烯基聚合物,例如Carbopols®(卡波姆)和Pemulens,例如PemulenTR1®和PemulenTR2®(丙烯酸酯/丙烯酸C₁₀-C₃₀烷基酯共聚物);聚丙烯酰胺,例如以Sepigel 305®的名称销售的交联共聚物,(CTFA名称:聚丙烯酰胺/C₁₃₋₁₄异链烷烃/月桂基聚氧乙烯(7)醚)或者SEPPIC公司的Simulgel 600(CTFA名称:丙烯酰胺/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物/异十六烷/聚山梨酯(polysorbate)80);2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物和共聚物,任选地交联和/或中和的,例如聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸),其由Hoechst公司以Hostacerin AMPS®的商品名称销售(CTFA名称:聚丙烯酰二甲基牛磺酸铵)或者由SEPPIC公司销售的Simulgel 800®(CTFA名称:聚丙烯酰二甲基牛磺酸钠/聚山梨酯80/脱水山梨糖醇油酸酯);2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和丙烯酸羟基乙酯的共聚物,例如由SEPPIC公司销售的Simulgel NS®和Sepinov EMT 10®;纤维素衍生物,例如羟乙基纤维素;多糖且特别是胶,例如黄原胶;水溶性或者可水分散的硅酮衍生物,例如丙烯酸硅酮、聚醚硅酮和阳离子硅酮,和它们的混合物。

[0364] 在酸化剂中,可以提及的实例包括矿物酸或者有机酸,例如盐酸、正磷酸、硫酸、羧酸,例如乙酸、酒石酸、柠檬酸或者乳酸以及磺酸。

[0365] 在碱化剂中,可以提及的实例包括氨水,碱金属碳酸盐,烷醇胺,例如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺及其衍生物,氢氧化钠或者氢氧化钾。

[0366] 优选地,所述化妆品组合物包含一种或者多种选自烷醇胺,尤其三乙醇胺和氢氧化钠的碱化剂。

[0367] 在直接乳剂的情况下,根据本发明的组合物的pH通常约为3至12,优选约为5至11和还更特别为6至8.5。

[0368] 在用于护理角蛋白材料,例如皮肤、嘴唇、头皮、头发、睫毛或者指甲的活性剂中,可以提及的实例包括:

[0369] - 单独或者以混合物形式的维生素及其衍生物或者前体;

[0370] - 抗氧化剂;

[0371] - 自由基清除剂;

[0372] - 防污剂;

[0373] - 美黑剂(self-tanning agents);

[0374] - 抗糖化剂;

[0375] - 镇静剂;

[0376] - 除臭剂;

[0377] - 精油;

[0378] - NO-合酶抑制剂;

[0379] - 促进合成真皮或者表皮大分子和/或预防其降解的试剂;

[0380] - 促进成纤维原细胞增殖的试剂;

[0381] - 促进角化细胞增殖的试剂;

- [0382] - 肌肉松弛剂;
- [0383] - 清新剂;
- [0384] - 张力剂(tensioning agents);
- [0385] - 哑光剂(mattifying agent);
- [0386] - 脱色剂;
- [0387] - 色素原剂(propigmenting agents);
- [0388] - 角质层分离剂;
- [0389] - 脱皮剂;
- [0390] - 保湿剂;
- [0391] - 抗炎剂;
- [0392] - 抗微生物剂;
- [0393] - 纤体剂;
- [0394] - 作用于细胞能量代谢的试剂;
- [0395] - 杀虫剂;
- [0396] - 物质P或者CGRP拮抗剂;
- [0397] - 抗脱发剂(hair-loss counteractant);
- [0398] - 抗皱剂;
- [0399] - 抗衰老剂。

[0400] 本领域技术人员将依据皮肤、头发、睫毛、眉毛和指甲上所需的效果,选择所述活性剂(一种或者多种)。

[0401] 无需赘言,本领域技术人员将注意选择上述任选的附加的化合物(一种或者多种)和/或其量,从而使与根据本发明的组合物固有地相关联的有利性能不被或者基本上不被设计的添加物(一种或者多种)负面地影响。

[0402] 制剂(galenical)形式

[0403] 根据本发明的组合物可以根据对于本领域的技术人员公知的技术来制备。其可以特别是简单或者复杂型乳剂(O/W、W/O、O/W/O或者W/O/W)形式,例如乳霜(cream)、奶(milk)或者乳霜凝胶(cream gel)的形式。

[0404] 它们也可以是无水形式的,例如为油的形式。术语“无水组合物”意味着含有小于1重量%水,或者甚至小于0.5%水,和特别是不含水的组合物,该水不是在制备组合物时加入,而是对应于通过混合的成分所提供的残余水。其可以任选地以气雾剂(aerosol)形式包装,并且可以是摩丝或喷雾的形式。

[0405] 在水包油或者油包水乳剂形式的组合物的情况下,可以使用的乳化方法为桨叶或者叶轮、转子-定子和HPH型。

[0406] 为了获得具有低含量的聚合物(油/聚合物比率 > 25)的稳定乳剂,可以在浓缩相中制备该分散体,并且然后用剩余的水相稀释该分散体。

[0407] 也可以借助HPH(50至800 bar)来获得具有可能低至100 nm的液滴尺寸的稳定分散体。

[0408] 所述乳剂通常包含至少一种乳化剂,其选自两性、阴离子、阳离子和非离子的乳化剂,单独或者以混合物的形式来使用。根据待获得的乳剂(W/O或者O/W)来适当地选择乳化

剂。

[0409] 根据本发明的组合物优选为水包油或者油包水乳剂的形式。根据待获得的乳剂来适当地选择乳化表面活性剂。

[0410] 适合于油包水乳剂的W/O乳化表面活性剂的非限制性实例特别地在题为 *McCutcheon's Emulsifiers & Detergents*, 1998, International Edition, MC Publishing Company 的出版物中在题为 *HLB Index* 的章节中给出。

[0411] 可以提及的W/O乳化表面活性剂的实例包括脱水山梨糖醇、丙三醇、多元醇或者糖的烷基酯或醚；硅酮表面活性剂，例如聚二甲基硅氧烷共聚醇(copolyol)，例如环聚甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷共聚醇的混合物，其由Dow Corning公司以DC 5225 C® 的名称销售，和烷基聚二甲基硅氧烷共聚醇，例如月桂基聚甲基硅氧烷共聚醇，其由Dow Corning公司以Dow Corning 5200 Formulation Aid的名称销售；鲸蜡基聚二甲基硅氧烷共聚醇，例如由Goldschmidt公司以Abil EM 90R® 的名称销售的产品，和鲸蜡基聚二甲基硅氧烷共聚醇、聚甘油异硬脂酸酯(4摩尔)和月桂酸己酯的混合物，其由Goldschmidt公司以Abil WE 09® 的名称销售。还可以向其中加入一种或者多种助乳化剂，其可以有利地选自多元醇烷基酯(polyol alkyl ester)。

[0412] 还可以提及非硅酮的乳化表面活性剂，特别是脱水山梨糖醇、丙三醇、多元醇或者糖的烷基酯或者醚。

[0413] 可以特别提及的多元醇烷基酯包括聚乙二醇酯，例如PEG-30二聚羟基硬脂酸酯，例如由ICI公司以Arlacel P135® 的名称销售的产品。

[0414] 可以提及的丙三醇和/或脱水山梨糖醇的酯的实例包括聚甘油异硬脂酸酯，例如由Goldschmidt公司以Isolan GI 34® 的名称销售的产品；脱水山梨糖醇异硬脂酸酯，例如由ICI公司以Arlacel 987® 的名称销售的产品；脱水山梨糖醇甘油基异硬脂酸酯，例如由ICI公司以Arlacel 986的名称销售的产品，和它们的混合物。

[0415] 对于O/W乳剂，可以提及的非离子乳化表面活性剂的实例包括非离子乳化剂，例如脂肪酸和丙三醇的聚氧化烯化的(更特别是聚氧乙烯化和/或聚氧丙烯化的)酯；脂肪酸和脱水山梨糖醇的氧化烯化的酯；脂肪酸的聚氧化烯化的(聚氧乙烯化和/或聚氧丙烯化的)酯，任选地与脂肪酸和丙三醇的酯组合，例如PEG-100硬脂酸酯/硬脂酸甘油酯混合物，其例如由ICI以Arlacel 165的名称销售；脂肪醇的氧化烯化的(氧乙烯化和/或氧丙烯化的)醚；糖的酯，例如硬脂酸蔗糖酯；或者脂肪醇和糖的醚，特别是烷基多葡萄糖苷(APG)，例如癸基葡萄糖苷和月桂基葡萄糖苷，其例如由Henkel公司分别以Plantaren 2000® 和Plantaren 1200® 的名称销售，十六/十八烷基葡萄糖苷(cetostearyl glucosid)，任选地以与十六/十八醇的混合物的形式，其例如由SEPPIC公司以Montanov 68® 的名称销售，由Goldschmidt公司以Tegocare CG90® 的名称销售和由Henkel公司以Emulgade KE3302® 的名称销售，以及二十烷基葡萄糖苷，例如以二十烷醇、山嵛醇和二十烷基葡萄糖苷的混合物的形式，其由SEPPIC公司以Montanov 202® 的名称销售。根据本发明一个特别的实施方案，如上定义的烷基多葡萄糖苷与相应的脂肪醇的混合物可以为自乳化组合物的形式，例如描述于文件WO-A-92/06778中那般。

[0416] 根据一个特别优选的方式，组合物是水包油型的。

[0417] 当为乳剂时，该乳剂的水相可以包含非离子的囊泡状(vesicular)的分散体，其根

据已知方法(Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol., 13, 238 (1965)、FR 2 315 991和FR 2 416 008)来制备。

[0418] 根据本发明的组合物应用于皮肤、嘴唇和头发,包括头皮的许多种处理中,尤其是化妆处理中,尤其是用于保护和/或护理皮肤、嘴唇和/或头发,和/或用于化妆皮肤和/或嘴唇。

[0419] 本发明的另一主题由如上定义的根据本发明的组合物用于制造用于化妆处理皮肤、嘴唇、指甲、头发、睫毛、眉毛和/或头皮的产品,尤其是护理产品、防晒产品和化妆产品的用途构成。

[0420] 根据本发明的化妆品组合物可以例如用作化妆产品。

[0421] 本发明的另一主题由用于护理和/或化妆角蛋白材料的非治疗性化妆方法构成,该方法包括向所述角蛋白材料的表面上施用至少一种如上定义的根据本发明的组合物。

[0422] 根据本发明的化妆品组合物可以例如用作作用于面部和/或身体的具有液体至半液体稠度的护理产品和/或防晒产品,例如奶、或多或少的平滑乳霜、乳霜凝胶或者糊膏(paste)。其可以任选地以气雾剂的形式来包装且可以为摩丝或者喷雾的形式。

[0423] 根据本发明,将可蒸发的流体露(lotions)形式的根据本发明的组合物以细颗粒的形式借助增压装置施用在皮肤或者头发上。根据本发明的装置对于本领域技术人员是公知的,并且包括非气雾剂泵或者“雾化器”、包含推进剂和气雾剂泵并使用压缩空气作为推进剂的气雾剂容器。这些装置描述于专利US 4 077 441和US 4 850 517中。

[0424] 根据本发明以气雾剂形式包装的组合物通常含有传统推进剂,例如氢氟化合物,二氯二氟甲烷、二氟乙烷、二甲醚、异丁烷、正-丁烷、丙烷或者三氯氟甲烷。它们优选地以15重量%至50重量%的量存在,相对于该组合物的总重量计。

[0425] 组件

[0426] 根据另一方面,本发明还涉及化妆品组件,其包含:

[0427] i) 容器,其界定一个或者多个隔室,所述容器通过封闭元件来封闭,并且是任选地不是密封的;和

[0428] ii) 根据本发明的化妆和/或护理组合物,其放置于所述隔室(一个或者多个)内。

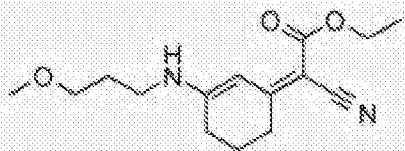
[0429] 该容器可以例如是罐或者盒的形式。

[0430] 所述封闭膜可以是盖子形式的,其包含安装的帽,从而能够相对于的容器外壳通过平移或者通过绕轴旋转来移动所述化妆和/或护理组合物(一种或者多种)。

[0431] 以下实施例用于阐明本发明,但本质上不为限制性的。在这些实施例中,以相对于该组合物总重量的重量百分比的形式给出组合物成分的量。

[0432] 实施例A1:化合物(1)的制备

[0433] (1)



[0434] 将122.23 g 3-[(3-甲氧基丙基)氨基]-2-环己烯-1-酮用硫酸二甲酯或者替代地用硫酸二乙酯烷基化,并且在碱和任选地在溶剂的存在下以大约等摩尔比例用75.45 g 氰基乙酸乙酯处理。

[0435] 使用以下的碱/溶剂组合:

[0436]

实施例	碱	溶剂
实施例A1.1	DBU(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯)	二甲基乙酰胺
实施例A1.2	三乙胺	异丙醇
实施例A1.3	3-甲氧基丙胺	异丙醇
实施例A1.4	3-甲氧基丙胺	叔戊醇
实施例A1.5	3-甲氧基丙胺	甲苯
实施例A1.6	3-甲氧基丙胺	二甲基甲酰胺
实施例A1.7	3-甲氧基丙胺	无溶剂
实施例A1.8	N-吗啉	异丙醇

[0437] 例如通过方法例如TLC、GC或者HPLC来监控烷基化反应的完成。

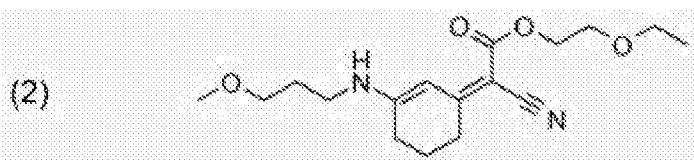
[0438] 获得为褐色油的形式162.30 g化合物(14)。

[0439] 在结晶之后,获得为浅黄色晶体的形式的产物。

[0440] 熔点:92.7°C。

[0441] 实施例A2:化合物(2)的制备

[0442]



[0443] 将148.4 g 3-[(3-甲氧基丙基)氨基]-2-环己烯-1-酮用硫酸二甲酯或者替代地用硫酸二乙酯烷基化,并且在有机碱和溶剂的存在下用130.00 g氰基乙酸2-乙氧基乙酯处理。

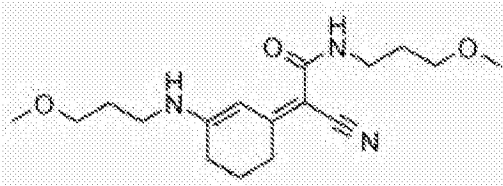
[0444] 使用以下的碱/溶剂组合:

[0445]

实施例	碱	溶剂
实施例A2.1	DBU(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯)	二甲基乙酰胺
实施例A2.2	三乙胺	异丙醇
实施例A2.3	3-甲氧基丙胺	异丙醇
实施例A2.4	N-甲基吗啉	叔戊醇
实施例A2.5	3-甲氧基丙胺	甲苯
实施例A2.6	3-甲氧基丙胺	二甲基甲酰胺
实施例A2.7	3-甲氧基丙胺	无溶剂

[0446] 实施例A3(在本发明范围外):化合物(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基丙基)-2-[3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基]乙酰胺的制备,其描述于未公开的专利申请PCT/EP 2012/064 195中

[0447]



[0448] 将101.00 g 3-[(3-甲氧基丙基)氨基]-2-环己烯-1-酮用硫酸二甲酯或者替代地用硫酸二乙酯烷基化,并且在碱和任选地在溶剂的存在下以大约等摩尔比例用86.00 g 2-氰基-N-(3-甲氧基丙基)乙酰胺处理。

[0449] 使用以下的碱/溶剂组合:

[0450]

实施例	碱	溶剂
实施例A3.1	DBU(1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一-7-烯)	二甲基乙酰胺
实施例A3.2	三乙胺	异丙醇
实施例A3.3	3-甲氧基丙胺	异丙醇
实施例A3.4	3-甲氧基丙胺	叔戊醇
实施例A3.5	3-甲氧基丙胺	甲苯
实施例A3.6	3-甲氧基丙胺	二甲基甲酰胺
实施例A3.7	3-甲氧基丙胺	无溶剂

[0451] 获得为深褐色油的形式粗产物(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基丙基)-2-{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酰胺。

[0452] 在硅胶柱层析法(洗脱剂:99/1 甲苯/甲醇)之后,获得为浅黄色晶体的形式的81.8 g产物。

[0453] 熔点:84.7-85.3°C。

[0454] 配制品实施例1至8

[0455] 将本发明的化合物(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸2-乙氧基乙酯(2)与以下物质作比较:

[0456] - 根据实施例A3(在本发明范围外)的化合物(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基-丙基)-2-{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酰胺;

[0457] - 化合物5-N,N-二乙基氨基-2-苯磺酰基-2,4-戊二烯酸辛酯(在本发明范围外);

[0458] - 公开于申请W02008/090066中的部花青化合物MC11(在本发明范围外)。

[0459] 制备以下配制品1至3;构设它们从而使油和脂溶性UV-遮蔽剂的含量总和保持恒定。调整遮蔽剂的含量,从而确保相同水平的UVB遮蔽以及相同的体外SPF,以及290至340 nm之间相同的吸收分布。对于每个配制品,在室温下24小时之后测量SPF、UVA_{PPD}指数和吸光度(absorbance)。其量表达为相对于组合物的总重量的重量百分比。

[0460]

相	成分	配制品1 (在本发明 范围外)	配制品2 (在本发明 范围外)	配制品3 (本发明)
A	水	适量至100	适量至100	适量至100
	甘油	6	6	6
	EDTA二钠	0.1	0.1	0.1
	三乙醇胺	0.45	0.45	0.45
	鲸蜡基磷酸酯钾盐 (Amphisol K®)	1	1	1
B	苯甲酸-2-乙基苯基酯 (X-Tend 226®)	24.4	23.7	23.4
	2-(4-二乙基氨基-2-羟基 苯甲酰基)苯甲酸正-己 酯 (Uvinal A+®)	4	4	4.3
	5-N,N-二乙基氨基-2-苯 磺酰基-2,4-戊二烯酸辛 酯	1.6	-	-
	(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧 基丙基)-2-[3-[(3-甲氧 基丙基)氨基]环己-2-烯- 1-亚基]乙酰胺	-	2.3	-
	化合物(2)	-	-	2.3
	硬脂酸	1.5	1.5	1.5
	硬脂酸甘油酯 (和) PEG-100 硬脂酸酯 (Arlacel 165)	1.5	1.5	1.5
	聚二甲基硅氧烷	0.5	0.5	0.5
	防腐剂	1.28	1.28	1.28
	C	异十六烷	2	2
黄原胶		0.1	0.1	0.1
丙烯酸酯/ 丙烯酸C10- 30烷基酯交联聚合物 (Pemulen TR1®)		0.25	0.25	0.25
D	三乙醇胺	0.25	0.25	0.25
E	醇	2	2	2
	体外SPF (t _{24h})	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.1	2.4 ± 0.1
	体外UVAPPD (t _{24h})	11.0 ± 1.0	11.5 ± 2.0	11.6 ± 2.0

[0461] 制备以下配制品4至8。过滤物的含量是恒定的,以在相同含量下将根据本发明的化合物(2)的性能与根据实施例A3的化合物(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基丙基)-2-[3-[(3-甲

氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酰胺(在本发明范围外)的性能和与公开于申请W02008/090066中的化合物MC11(在本发明范围外)的性能作比较。对于这些配制品中的某些,在配制后24小时之后测量SPF、UVA_{PPD}指数和吸光度。将量表达为相对于组合物总重量的重量百分比。

相	成分	配制品4 (在本发明 范围外)	配制品5 (本发明)
A	水	适量至100	适量至100
	甘油	5	5
	EDTA二钠	0.1	0.1
	三乙醇胺	0.45	0.45
	鲸蜡基磷酸酯钾盐 (Amphisol K®)	1	1
B	月桂酰肌氨酸异丙酯 (Eldew SL-205®)	30	30
	(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基丙基)- 2-[3-{(3-甲氧基丙基)氨基}环 己-2-烯-1-亚基}乙酰胺 化合物(2)	2	-
	2-(4-二乙基氨基-2-羟基苯甲酰 基)苯甲酸正-己酯 (Uvinul A + ®)	3	3
	硬脂酸	1.5	1.5
	硬脂酸甘油酯 (和) PEG-100 硬脂酸酯 (Arlacel 165®)	2.5	2.5
	聚二甲基硅氧烷	0.5	0.5
	鲸蜡醇	0.5	0.5
	鲸蜡硬脂醇 (和) 鲸蜡硬脂 基葡萄糖苷 (Montanov 68®)	2	2
	防腐剂	1	1
	C	异十六烷	1
黄原胶		0.2	0.2
丙烯酸酯/ 丙烯酸C10-30烷基 酯交联聚合物 (Pemulen TR1®)		0.2	0.2
D	三乙醇胺	0.2	0.2
SPF体外 (t _{24h})		2.3 ± 0.1	2.3 ± 0.1
UVA PPD体外 (t _{24h})		23.6 ± 7.1	22.8 ± 1.6

[0462]

相	成分	配制品5 (本发明)	配制品6 (在本发明 范围外)	配制品7 (在本发明 范围外)	配制品8 (在本发明 范围外)
A	水	适量至100	适量至100	适量至100	适量至100
	甘油	5	5	5	5
	EDTA二钠	0.1	0.1	0.1	0.1
	三乙醇胺	0.45	0.45	0.45	0.45
	鲸蜡基磷酸酯钾盐 (Amphisol K®)	1	1	1	1
B	月桂酰肌氨酸异丙酯 (Eldew SL-205®)	30	30	30	30
	化合物(2)	2	-	2	-
	WO2008/090066的MC11	-	2	-	2
	2-(4-二乙基氨基-2-羟基 苯甲酰基)苯甲酸正-己 酯 (Uvinul A+®)	3	3	-	-
	硬脂酸	1.5	1.5	1.5	1.5
	硬脂酸甘油酯(和) PEG-100 硬脂酸酯 (Arlacel 165®)	2.5	2.5	2.5	2.5
	聚二甲氧基硅氧烷	0.5	0.5	0.5	0.5
	鲸蜡醇	0.5	0.5	0.5	0.5
	鲸蜡硬脂醇(和) 鲸蜡 硬脂基葡萄糖苷 (Montanov 68®)	2	2	2	2
	防腐剂	1	1	1	1
	C	异十六烷	1	1	1
黄原胶		0.2	0.2	0.2	0.2
丙烯酸酯/ 丙烯酸C10- 30烷基酯交联聚合物 (Pemulen TR1®)		0.2	0.2	0.2	0.2
D	三乙醇胺	0.2	0.2	0.2	0.2

[0464] 乳剂制备方法:

[0465] 通过在80°C下用机械搅拌来混合起始材料,制备水相A和油相B。一旦水溶液A和油溶液B宏观上是均匀的,通过使用转子-定子均化器在4500 rpm的搅拌速度下搅拌20分钟,来将相B引入到相A中来制备乳剂。然后在连续搅拌下,相继地加入相C和之后D。在加入相E(如果存在)之前,使乳剂最终冷却至室温。最终乳剂的特征在于1 μm至20 mm尺寸的液滴。

[0466] 用于评估遮蔽功效的体外实验方案

[0467] 根据描述于B.L. Diffey的J. Soc. Cosmet. Chem. 40,127-133(1989)中的体外方法来确定防晒因数(SPF)。使用来自Labsphere公司的UV-1000S分光光度仪来进行该测量。摘录“静态体外防晒因数(SPF)”值。将每个组合物以均匀和平坦的沉积物的形式以1 mg/cm²的比例施用到PMMA的粗糙板上。

[0468] 在相同的条件下使用来自Labsphere公司的UV-1000S分光光度仪进行体外UVAPPD

指数测量。摘录“UV-APPD指数(持久色素变黑作用光谱)”值。将每个组合物以均匀和平坦的沉积物的形式以1 mg/cm²的比率施用到PMMA粗糙板上。

[0469] 用于评估配制品的吸收光谱的实验方案

[0470] 在配制后24小时之后从作为体外SPF测量和体外UVAPPD指数测量过程中产生的波长的函数的从mAF数据中摘录配制品的吸收光谱。然后根据: $Abs = \log(mAF)$, 将mAF值换算为吸光度值。

[0471] 在配制后24小时之后在室温下测量的配制品吸光度

吸光度	配制品1 (在本发明范围外)	配制品2 (在本发明范围外)	配制品3 (本发明)
[0472] 在24小时之后290 nm下的吸光度	0.36 ± 0.04	0.32 ± 0.03	0.33 ± 0.02
在24小时之后320 nm下的吸光度	0.49 ± 0.03	0.48 ± 0.03	0.48 ± 0.03
在24小时之后400 nm下的吸光度	0.27 ± 0.02	0.70 ± 0.04	0.80 ± 0.04

吸光度	配制品4 (在本发明范围外)	配制品5 (本发明)
[0473] 在24小时之后290 nm下的吸光度	0.21 ± 0.02	0.20 ± 0.01
在24小时之后320 nm下的吸光度	0.54 ± 0.02	0.51 ± 0.01
在24小时之后400 nm下的吸光度	0.71 ± 0.01	0.87 ± 0.01

[0474] 在配制后24小时之后测量的400 nm下的吸光度值显示,对于相同的体外SPF、相同的体外UVA PPD指数,在UVA辐射过滤方面,配制品1和2(在本发明范围外)相比于根据本发明的配制品3而言是较不有效的,并且配制品4(在本发明范围外)相比于根据本发明的配制品5而言是较不有效的。

[0475] 用于评估配制品颜色的实验方案

[0476] 在对比图上制备薄膜之后,评估配制品的颜色。使配制品沉积在直径为2.2 cm的圆圈内,并且铺平以获得可复制的沉积物的厚度。然后借助色谱色度计Minolta CM2600D,在薄膜的两个点中进行色度测量。重复该操作两次,这导致每个配制品的4个实验值。

[0477] 结果表述在体系(L*, a*, b*)中,其中L*表示照度,a*表示红-绿轴(-a* = 绿, +a* = 红),并且b*表示黄-蓝轴(-b* = 蓝, +b* = 黄)。因此,a*和b*表述化合物的色调(shade)。

[0478] 由化合物(2)和化合物MC11之间的变值 ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 通过以下公式计算色差 ΔE^* :

$$[\Delta E^*]^2 = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2$$

$$[\Delta L^*] = L^*_{\text{具有化合物MC11的配制品}} - L^*_{\text{具有化合物(2)的配制品}}$$

$$[\Delta a^*] = a^*_{\text{具有化合物MC11的配制品}} - a^*_{\text{具有化合物(2)的配制品}}$$

$$[\Delta b^*] = b^*_{\text{具有化合物MC11的配制品}} - b^*_{\text{具有化合物(2)的配制品}}$$

[0483] 我们认为如果 $\Delta E^* > 2$,两种化合物之间的色差是显著的。

[0484] 在配制品5至8上的色度测量

[0485]

	配制品 5 (本发明)	配制品 6 (本发明 范围外)	配制品 7 (本发明 范围外)	配制品 8 (本发明 范围外)
L*	93.3 ± 0.6	92.8 ± 0.7	93.1 ± 0.6	93.0 ± 0.6
a*	-5.8 ± 0.2	-6.4 ± 0.1	-5.08 ± 0.03	-6.40 ± 0.05
Δa*		-0.7		-1.32
b*	13.7 ± 0.3	17.2 ± 0.3	12.0 ± 0.2	15.8 ± 0.2
Δb*		3.5		3.8
ΔE*		3.6		4.0

[0486] 实施例5至8上的色度结果显示,相比于具有申请W02008/ 090066的化合物MC11的等值配制品6、7和8而言,具有化合物(2)的配制品5是显著较不黄色的。

[0487] 配制品实施例9至11

[0488] 将本发明的化合物(2Z)-氰基{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酸2-乙氧基乙酯(2)与以下物质作比较:

[0489] - 根据实施例A3的化合物(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基-丙基)-2-{3-[(3-甲氧基丙基)氨基]环己-2-烯-1-亚基}乙酰胺(在本发明范围外)

[0490] - 化合物5-N,N-二乙基氨基-2-苯磺酰基-2,4-戊二烯酸辛酯(在本发明范围外)。

[0491] 制备以下配制品9至11;构设它们从而使油和脂溶性UV-遮蔽剂的含量总和保持恒定。调整遮蔽剂的含量,从而确保相同水平的UVB遮蔽以及相同的体外SPF,以及290至340 nm之间相同的吸收分布。对于每个配制品,在室温下24小时之后测量SPF、UVA_{APPD}指数和吸光度。将量表述为相对于该组合物的总重量的重量百分比。

相	成分	配制品9 (本发明 范围外)	配制品10 (本发明 范围外)	配制品11 (本发明)
A	水	适量至 100	适量至 100	适量至 100
	丙三醇	6	6	6
	EDTA 二钠	0.1	0.1	0.1
	三乙醇胺	适量至 pH 8.5	适量至 pH 8.5	适量至 pH 8.5
	鲸蜡基磷酸酯钾盐 (Amphisol K®)	1	1	1
	对苯二亚甲基二樟脑磺酸 (Mexoryl SX®, 作为活 性材料的百分比)	5.3	5.3	5.5
B	苯甲酸 2-乙基苯基酯 (X-Tend 226®)	24.4	23.7	23.4
	5-N,N-二乙基氨基-2-苯 磺酰基-2,4-戊二烯酸辛酯	1.4	-	-
	(2Z)-2-氰基-N-(3-甲氧基 丙基)-2-[3-[3-甲氧基丙 基)氨基]环己-2-烯-1-亚 基]乙酰胺	-	1.9	-
	化合物(2)	-	-	2.3
	硬脂酸	1.5	1.5	1.5
	硬脂酸甘油酯 (和) PEG-100 硬脂酸酯 (Arlacel 165)	1.5	1.5	1.5
	聚二甲基硅氧烷	0.5	0.5	0.5
	防腐剂	1.28	1.28	1.28
C	异十六烷	2	2	2
	黄原胶	0.1	0.1	0.1
	丙烯酸酯/ 丙烯酸C10-30 烷基酯交联聚合物 (Pemulen TR1®)	0.25	0.25	0.25
D	三乙醇胺	0.25	0.25	0.25
E	醇	2	2	2
体外SPF (t_{24h})		4.4 ± 0.4	6.1 ± 1.1	4.9 ± 0.3
体外UVA _{PPD} (t_{24h})		11.4 ± 1.2	14.2 ± 4.0	11.3 ± 0.8
体外SPF (在60°C下 t_{5d})		-	4.6 ± 0.1	4.9 ± 0.3
体外UVA _{PPD} (在60°C下 t_{5d})		-	9.0 ± 0.2	11.2 ± 0.9

[0492]

[0493] 根据如实施例1至8的相同制备方式,制备实施例9至11。

[0494] 在如之前指出的相同条件下,测量体外SPF和UVA_{PPD}指数值。

[0495] 用于评估配制品的吸收光谱的实验方案

[0496] 从在体外SPF测量和体外PPD指数测量过程中产生的波长的函数的mAF数据中摘录

配制品的吸收光谱。然后根据： $Abs = \log(mAF)$ ，将mAF值换算为吸光度值。

[0497] 在24小时之后测量的配制品吸光度

吸光度	配制品9 (本发明范围外)	配制品10 (本发明范围外)	配制品11 (本发明)
[0498] 在24小时之后320 nm下的吸光度	0.70 ± 0.05	0.91 ± 0.11	0.81 ± 0.03
在24小时之后360 nm下的吸光度	1.23 ± 0.05	1.19 ± 0.11	1.10 ± 0.03
在24小时之后400 nm下的吸光度	0.19 ± 0.01	0.81 ± 0.03	0.82 ± 0.02

[0499] 在60°C下10天之后测量的配制品吸光度

吸光度	配制品10 (本发明范围外)	配制品11 (本发明)
[0500] 在60°C下10天之后320 nm下的吸光度	0.78 ± 0.03	0.80 ± 0.03
在60°C下10天之后360 nm下的吸光度	0.99 ± 0.01	1.10 ± 0.03
在60°C下10天之后400 nm下的吸光度	0.60 ± 0.02	0.82 ± 0.02

[0501] 结论

[0502] 在配制后24小时之后测量的400 nm下的吸光度值显示,对于相同的体外SPF值和相同的体外UVA_{PPD}指数,配制品9(在本发明范围外)相比于根据本发明的配制品11而言在遮蔽UVA方面是较不有效的。在60°C下贮存10天之后测量的400 nm下的吸光度值显示,对于相同的体外SPF值和相同的体外UVA_{PPD}指数,配制品10(在本发明范围外)相比于根据本发明的配制品11而言在遮蔽UVA方面是较不有效的。