



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95120380.0

[51]Int.Cl⁶

C07F 7/10

[43]公开日 1996年11月13日

[22]申请日 95.11.7

[30]优先权

[32]94.11.8 [33]FR[31]9413395

[71]申请人 莱雅公司

地址 法国巴黎

[72]发明人 H·理查德 M·勒杜

A·拉格朗日

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

A61K 7/42

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

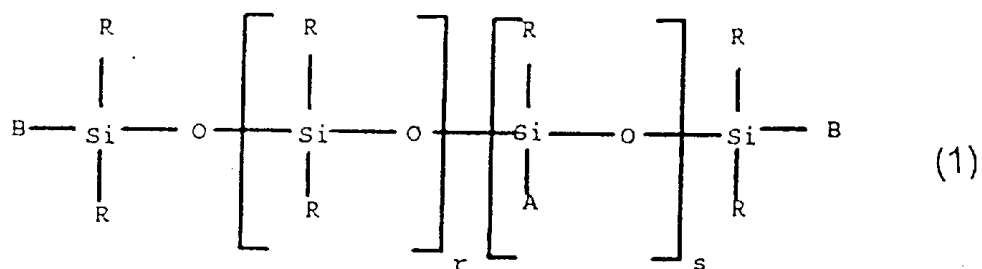
[54]发明名称 新的防晒剂,含有这种防晒剂的光保护性
化妆组合物及应用

[57]摘要

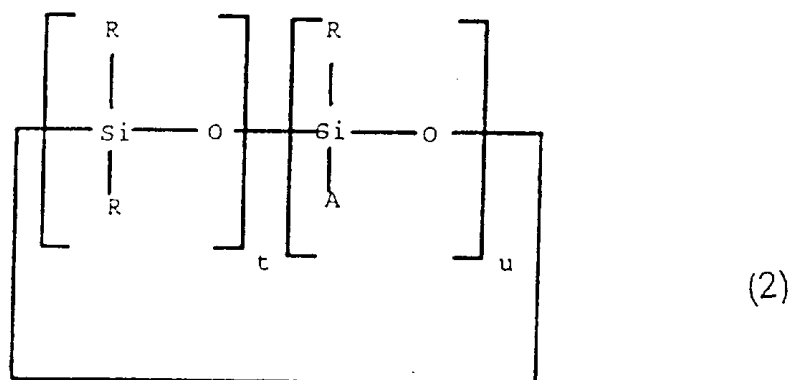
本发明涉及具有直链或环短链的双有机硅氧烷类或三有机硅烷类新化合物,就共同的特性而言,这些化合物都具有至少一种带丙烯酸酯或丙烯酰胺官能,这些化合物在保护皮肤和头发防紫外线(UV-A和UV-B)照射的化妆组合物中,用作有机防晒剂。本发明还涉及所述化合物在上述化妆中的应用,以及含有这些化合物的有良好改进特性的化妆组合物。

权 利 要 求 书

1. 新的具有下述化学式的化合物:



或



或



化学式(1)-(3)中:

-R相同或不同,它们选自于C₁-C₁₀烷基、苯基和3,3,3-三氟丙基,至少80%(数量)R基是甲基,

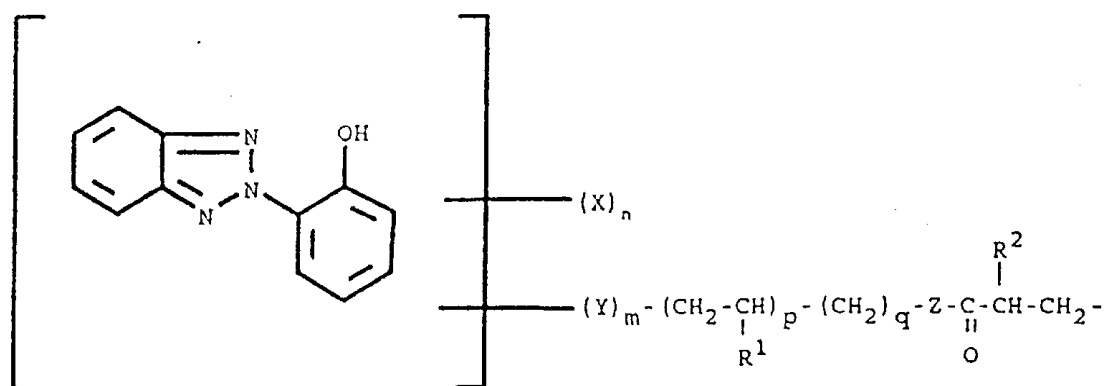
-B相同或不同,它们选自于上面R基和后面限定的A基,

-R' 相同或不同,它们选自于C₁-C₈烷基或苯基,

r是包括0和50在内的0-50之间的一个整数, S是包括0和20在内的0-20之间的一个整数, 其条件是若S为零, 则两个符号B中至少一个代表A,

-u是包括1和6在内的1-6中的一个整数, t是包括0和10在内的0-10中的一个整数, 而t+u等于或大于3,

-符号A代表直接与硅原子连接的单价基, 它满足下述化学式(4):



化学式(4)中:

-n是包括0和3在内的0-3中的一个整数, X相同或不同, 它们选自于 $\text{C}_1 - \text{C}_3$ 烷基、卤素和 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷氧基,

-m是0或1, Y代表 -O-, -NH-, -COO-, $-\text{O}(\text{CH}_2)_v - \text{COO}-$ 或 $-(\text{CH}_2)_w - \text{OCONH}-$, v和w是包括0-12在内的0-12中的一个整数,

-p是0或1,

-q是包括0和12在内的0-12中的一个整数,

-z代表 -O- 或 -NH-,

- R^1 代表氢或 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 烷基,

R^2 代表氢或甲基。

2. 根据权利要求1所述的新化合物,它们满足化学式(1)或化学式(2),其特征在于R基是烷基。

3. 根据权利要求2所述的新化合物,其特征在于R基是甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基或2-乙基己基。

4. 根据权利要求3所述的新化合物,其特征在于R基是甲基。

5. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,它们符合化学式(1),其特征在于B基是烷基。

6. 根据权利要求5所述的新化合物,其特征在于B基是甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基或2-乙基己基。

7. 根据权利要求6所述的新化合物,其特征在于B基是甲基。

8. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,它们符合化学式(1),其特征在于r是包括0和3在内的0-3, s是包括0和3在内的0-3。

9. 根据权利要求1-4中任一权利要求所述的新化合物,它们满足化学式(2),其特征在于t+u是包括3和5在内的3-5。

10. 根据权利要求1所述的新化合物,它们满足化学式(3),其特征在于R'基是选自于甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基或2-乙基己基的烷基。

11. 根据权利要求10所述的新化合物,其特征在于R'基是甲基。

12. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征在于n不是零,优选为1或2, X选自于甲基、叔-丁基、 C_1 - C_4 烷氧基,具体为甲氧基。

13. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特

征在于m不是零,Y代表-O-或-NH-。

14.根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征
征在于p不是零, R^1 是氢。

15.根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征
征在于q是包括0和3在内的0-3。

16.根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征
征在于:链-(Y)_m-(CH₂-CHR¹)_p-(CH₂)_q-Z-CO-CHR²-CH₂-联结在苯
并三唑结构单元上是在其3、4、4'或5位上实现的。

17.根据权利要求16所述的新化合物,其特征
征在于所述的联结是在3、4或5位。

18.根据上述权利要求中任一权利要求所述的新化合物,其特征
征在于取代基X联结在苯并三唑结构单元上是在其3、4、4'、5和
/或6位上实现的。

19.如权利要求1-18中任一权利要求所限定的化学式(1)-(3)
化合物作为UV-A和UV-B波长范围内活性防晒剂的应用。

20.化妆组合物,尤其用于紫外线防晒的化妆组合物,其特征在
于:在化妆上可接受的载体中,组合物含有有效量的权利要求1-18
中任一权利要求所限定的至少一种化合物。

21.根据权利要求20所述的化妆组合物,其特征
征在于,所述化妆上可接受的载体含有至少一种脂肪相或有机溶剂。

22.根据权利要求21所述的化妆组合物,其特征
征在于所述的载体呈水包油或油包水型乳化液,优选为水包油型。

23.根据权利要求20-22中任一权利要求所述的化妆组合物,其
特征在于:一种或多种防晒化合物的含量以该组合物总重量计为

0.1-20%(重量)。

24. 根据权利要求23所述的化妆组合物, 其特征在于所述的含量为0.5-10%(重量)。

25. 保护皮肤和/或头发防紫外线尤其是防太阳光照射的方法, 其特征在于, 该方法主要是将有效量的如上述权利要求中任一权利要求所限定的至少一种化合物或至少一种组合物涂敷在皮肤和/或头发上。

说明书

新的防晒剂,含有这种防晒剂的光 保护性化妆组合物及应用

本发明涉及具有短链、直链或环状的双有机硅氧烷类或三有机硅烷类新化合物,就共同特征而言,这些化合物具有至少一种带丙烯酸酯或丙烯酰胺官能的苯异三唑结构单元,更具体地说,这些化合物在用于保护皮肤和头发防紫外光照射的化妆组合物中作有机防晒剂用。本发明还涉及所述化合物在上面提及的化妆实施中的应用,以及含有这些化合物的具有良好改进特性的化妆组合物。

人们知道,波长为280-400nm的光辐射能使人的表皮变成褐色,尤其是波长为280-320nm(已知命名为UV-B)的光线引起皮肤红斑和烧伤,这些都可能有害于自然晒黑的进展;因此滤掉这种UV-B光线是很恰当的。

人们还知道,波长为320-400nm的UV-A光线引起皮肤变成褐色,这种光线能诱发皮肤变性,在过敏性皮肤或皮肤连续接受太阳光照射的情况下尤其如此。UV-A光线尤其能引起皮肤弹性降低和出现皱纹,从而导致皮肤过早衰老。这些光线有助于引发红斑反应,或在某种意义上说使这种反应扩大了,甚至可能成为光毒性或光变态反应的根源。因此人们也希望滤去光线UV-A。

直到今天人们已经提出过许多用于皮肤光保护(UV-A和/或UV-B)的化合物。

这些化合物中大多数是芳族化合物,它们能吸收280-315nm 波段,或315-400nm波段,或这两种波段一起的UV光线,它们往往被配制在防晒组合物中,这些组合物呈水包油型乳化液状(即化妆上可接受的载体由连续分散水相和不连续分散油相组成),因此它们含有不同浓度的亲脂和/或亲水的,能选择性地吸收有害的UV光线的具有芳族官能的一种或多种经典有机防晒剂,这些防晒剂(及其量)是依据所要求的保护指数进行选择的(保护指数(IP)在数学上是用有UV防晒剂时达到红斑生成阈值所必需的辐照时间与无UV防晒剂时达到红斑生成阈值所必需的时间之比表示的)。

除了它们的防晒能力之外,这些具有抗-UV活性的化合物在含有它们的组合物中还应该具有良好的化妆性质,在常用的溶剂中还具有良好的溶解度,尤其在脂肪物质(如油和脂肪)中更是如此,以及具有良好的耐水、耐汗(残留)性质。

在为此目的所推荐的所有芳族化合物中,具体地可列举P-氨基苯甲酸衍生物、亚苄基樟脑衍生物、肉桂酸衍生物和苯并三唑衍生物。然而,这些物质中的某些物质并不具有在防晒组合物中适合作UV防晒剂所要求的任何性质。具体地说它们固有的防晒能力可能不够,其作为防晒物质使用的各种类型配方中的溶解度并不总是足够好(尤其是脂溶解度),它们可能不具有足够的光照稳定性(光稳定性),它们还可能具有较差的耐水和耐汗性。人们还希望这些防晒物质不渗透到皮肤中。

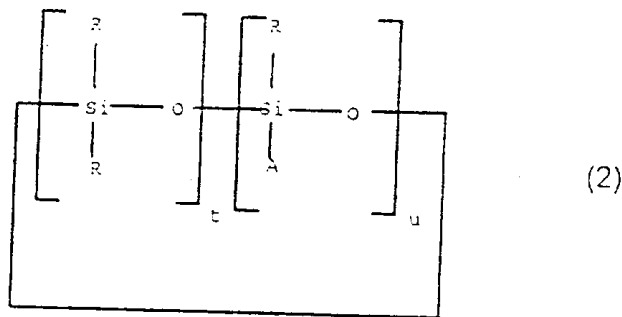
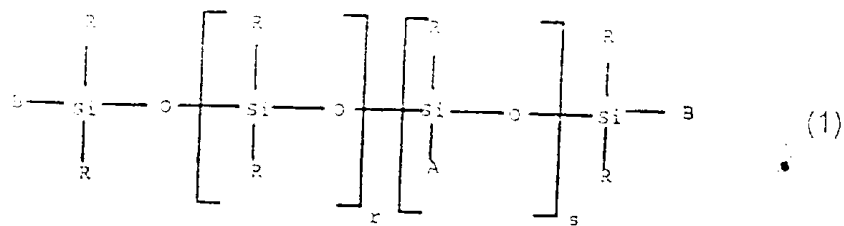
于是,在苯并三唑类防晒物质的较特殊情况下,人们研究得到了具有良好改进特性的产品,尤其是在它们的脂溶解度、化妆特性方面,方法是通过接枝(氢化硅烷化)将苯并三唑防晒基固定在硅氧

烷类(有机聚硅氧烷)大分子链上。申请人在EP0392883 专利申请中描述过这种技术,这种技术当然可得到许多令人感兴趣的化合物(这些产品以"防晒硅氧烷"的通用名为人们所熟知),然而这些化合物的脂溶性特性还可能显得不足,此外,使用这类产品要达到满意的防晒性质时,往往必需使用相当大量的这些防晒聚合物,这表现在按照含有这些化合物的配方来说某些化妆性质变坏。

本发明通过提出新的具有苯并三唑结构单元的防晒硅氧烷类化合物来解决上面这些问题,这些化合物具有良好的改进特性,尤其它们在脂肪中的溶解度,以及它们的化妆性质方面更是如此。

更确切地说,本发明已经发现了将一种或多种特定的苯并三唑衍生物(即更确切地为苯并三唑丙烯酸酯或丙烯酰胺)与特定的直链或环状硅氧烷链或特定的硅烷缔合,具体地是通过氢化硅烷化反应缔合,有可能得到克服现有技术中防晒硅氧烷缺陷的新的防晒硅氧烷类化合物,这些新化合物无论在UV-A还是在UV-B范围都特别具有非常良好的防晒性质,在常用的有机溶剂中,特别是诸如油之类的脂肪中具有非常好的溶解度、以及极佳的化妆性质,使得这些化合物特别适合于(或制备)在保护皮肤和/或头发防紫外线照射的化妆组合物中作防晒剂。

因此,本发明的第一个内容是关于一些新化合物,其特征在于它满足下述化学式(1)-(3)中的一个化学式:



化学式(1)-(3)中

-R相同或不同,它们选自于 C_1-C_{10} 烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基,至少80%(数量)R基是甲基,

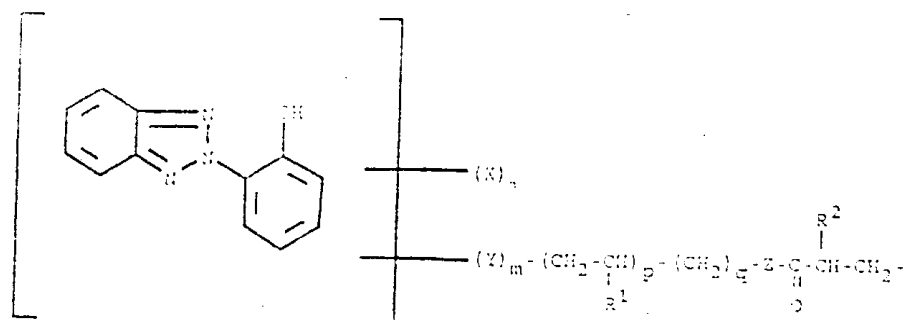
-B相同或不同,它们选自于上述的R基和下面限定的A基,

-R' 相同或不同,它们选自于 C_1-C_6 烷基或苯基,

-r是包括0和50在内的0-50之间的一个整数,s是包括0和20 在内的0-20之间的一个整数,其条件是如果s是0,这时两个符号B中至少一个代表A,

-u是包括1和6在内的1-6的一个整数,t是包括0和10 在内的0-10的一个整数,而t+u等于或大于3。

-符号A代表与硅原子直接连结的单价基,并且它满足下述化学式(4):



化学式(4)中:

-n是包括0和3在内的0-3之间的一个整数,

X相同或不同,它们选自于 C_1-C_8 烷基、卤素和 C_1-C_4 烷氧基,

-m是0或1,Y代表-O-、-NH-、-COO-、 $-O(CH_2)_v-COO-$ 或 $-(CH_2)_w-OCONH-$,V和W是包括0和12在内的0-12之间的整数,

-P是0或1

-q是包括0和12在内的0-12之间的一个整数

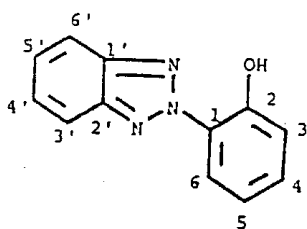
-z代表-O-或-NH-

- R^1 代表氢或 C_1-C_4 烷基,

- R^2 代表氢或甲基。

在上面的化学式(1)-(3)中,A代表由苯并三唑衍生的基团,在固定在原来硅氧烷短链上或固定在原来的硅烷上之后,其基团使直链双有机硅氧烷(化学式(1))或环状双有机硅氧烷(化学式(2))类化合物,或三有机硅氧烷(化学式(3))类化合物同时具有吸收UV-A和UV-B的性质。正如前面指出的,并且如同从上面所示化学式(4)的定义所看出的那样,这种基团必需具有丙烯酸酯($Z=O$)官能或丙烯酰胺($Z=NH$)官能,而由保证苯并三唑与硅氧烷链或硅烷连接的链才带有这种官能。

正如由上面给出的化学式(4)所看到的, $-(Y)_m-(CH_2-CHR^1)_p-(CH_2)_q-Z-CO-CHR^2-CH_2-$ 链与苯并三唑结构单元的联结(因此它保证了所述苯并三唑结构单元与硅氧烷化链或硅烷链中的硅原子连接),按照本发明,可以在由苯并三唑的两个芳环所提供的任何空的位置上实现:



优选地,这种联结是在3,4,5位(带羟基的芳环)或4'位(与三唑环邻近的苯环),而更优选地是在3、4或5位。

同样地,取代基结构单元X的联结可在苯并三唑中任何其它空位之中。然而,优选地,这种联结是在3、4、4'、5和/或6位。

在上述化学式(1)-(3)中,烷基可以是直链或支化的,具体可选自于甲基、乙基、n-丙基、异丙基、n-丁基、异丁基、叔-丁基、n-戊基、异戊基、新戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、2-乙基己基和叔-辛基。本发明所优选的R、R¹和B烷基是甲基、乙基、丙基、n-丁基、n-辛基和2-乙基己基。更优选的R、R¹和B基是甲基。

在上述化学式(1)-(3)化合物中,优选使用符合化学式(1)或化学式(2)的那些化合物,即具有直链或环状短链的二有机硅氧烷。

在本发明范围中的直链或环状二有机硅氧烷中,尤其优选统计的或确定的嵌段衍生物,它们至少具有下列一种特性,更优选为具

有下列全部特性:

-R是烷基,更优选地是甲基,

-B是烷基,更优选地是甲基(化学式(1)直链化合物的情况)

-r是包括0和3在内的0-3;S是包括0和3在内的0-3(化学式(1)直链化合物的情况)

-t+u为3-5(化学式(2)环状化合物的情况)

-n不是零,优选为1或2,那时X选自于甲基、叔-丁基或C₁-C₄烷氧基,尤其是甲氧基,

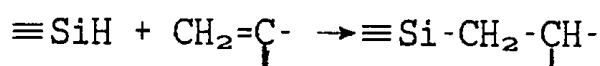
-m不是零,Y代表-O-或-NH-

-p不是零,R¹是H

-q是包括0和3在内的0-3,

-Z代表-O-或-NH-

为了制备化学式(1)和(2)硅氧烷化的防晒剂,根据第一种方法(方法1),可以由例如其中所有A基都是氢原子的相应硅氧烷经典地进行

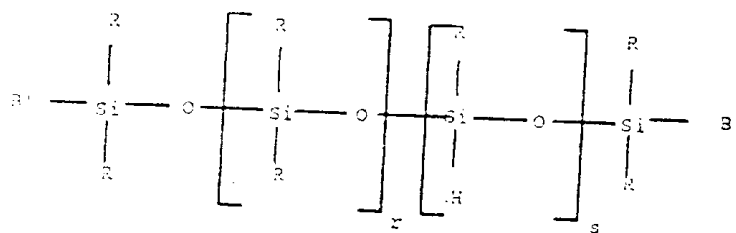


类型的氢化硅烷化反应。这种起始硅氧烷在后面称之具有SiH的衍生物;这些SiH基可以在硅氧烷链的链中和/或端上。这些具有SiH的衍生物是硅氧烷工业中所熟知的产品,一般在市场上可以购到。

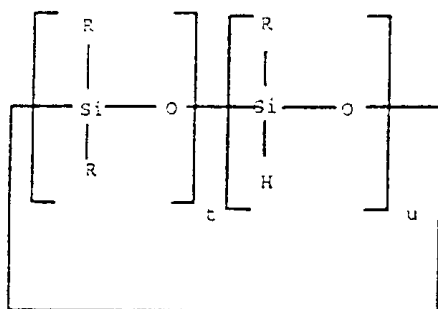
例如,在美国专利US-A-3220972、US-A-3697473和US-A-4340709中描述过这些衍生物。

这些具有SiH的衍生物可以用下述化学式(1-2)表示:

5

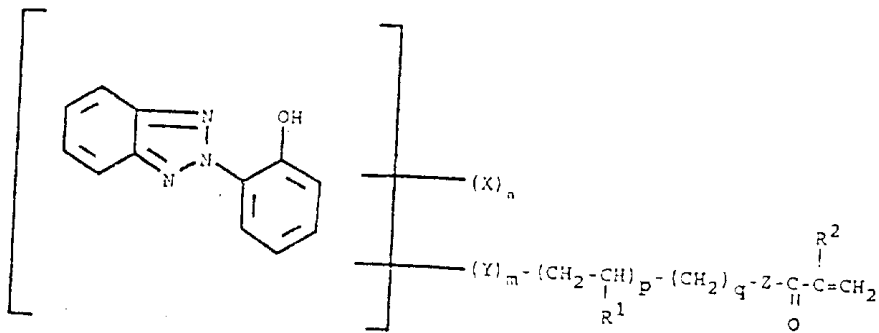


式中R、r和S具有上述化学式(1)给出的含意,B¹基相同或不同,它们选自于R基和氢原子,或用下述化学式(2-2)表示:



式中R、t和u具有上述化学式(2)给定的意义。

对于化学式(1-1)或(2-2)这种具有SiH的衍生物,在有效催化量铂催化剂存在下对具有下述化学式(4-2)的苯并三唑有机衍生物进行经典的氢化硅烷化反应:



式中X、Y、Z、 R^1 、 R^2 、n、m、p和q都具有上面化学式(4)给出的含意。

适合制备上述化学式(4-2)产品的方法在专利US-4316033和US-4328346中作了具体描述。此外,这些产品中的某些产品可在市场上购到。具体地,2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰氧基乙苯基)-2H-苯并三唑是由NORAMCO公司以商品名"Norbloc 7966[®]"销售的。另外,上述化学式(1-2)或(2-2)化合物与上述化学式(4-2)化合物进行氢化硅烷化反应所遵循的操作条件的详细情况在EP-0392883专利申请中已给出了,该申请针对这一点的说明作为参考资料完全包括在本说明书中。

关于制备上面提出的化学式(3)三有机硅烷类防晒剂,正如上面已指出的那样,总是通过化学式 $(R')_3Si-H$ (化学式(3-2))原始硅烷(其中R与化学式(3)化合物中的含意相同)与上面限定的化学式(4-2)苯并三唑有机衍生物之间的氢化硅烷化反应而进行的。

具体属于本发明范围的一些化学式(4-2)化合物尤其是:

- a) 2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰氧基乙苯基)-2H-苯并三唑
- b) 5-甲氧基-2-(2'-羟基-4'-异丁烯酰氧基苯基)-2H-苯并三

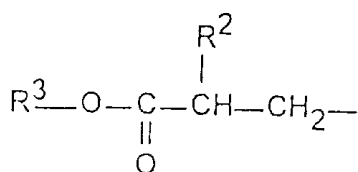
唑

c) 5-甲氧基-2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-异丁烯酰氧乙苯基)-2H-苯并三唑

d) 5-甲基-2-(2'-羟基-5'-异丁烯酰氧基乙基氧苯基)-2H-苯并三唑

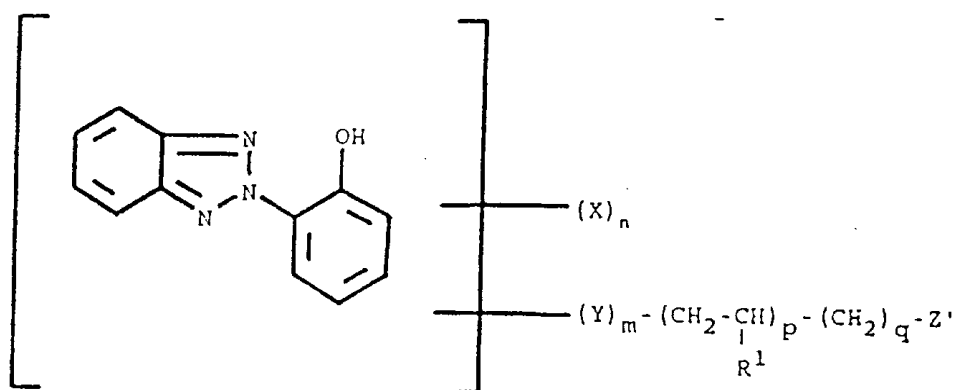
e) 5-异丁烯酰氧乙基-2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁苯基)-2H-苯并三唑。

适于制备化学式(1)和(2)的硅氧烷化防晒剂的另一种可能的合成方法(方法2)在于使用由下述化学式(5)基代替所有A基的化学式(1)或(2)相应衍生物:



式中 R^2 具有与上述相同的意义, R^3 是氢原子或者甲基或乙基。

关于这种羧酸硅氧烷衍生物,这时是让醇、苯酚或与化学式(4-3)相应的胺进行反应:



式中X、Y、R¹、n、m、p和q具有上面给出的化学式(4)的意义，Z'表示-OH或-NH₂。

与诸如上述的EP0392883专利申请中描述的现有技术中的防晒剂硅氧烷相比，本发明防晒剂硅氧烷具有一种或多种重要的结构差别，这些差别成为它们非凡性质的根源：接枝一个或多个苯并三唑结构单元的硅氧烷化链首先是短得多的链；然后由苯并三唑衍生的单元总是带至少一种丙烯酸酯或丙烯酰胺官能。

正如前面所指出的，上述化学式(1)至(3)化合物对于UV-A和UV-B紫外线具有非常好的固有防晒能力。此外，根据它们的强脂溶性特性，可以使用高浓度上述化学式(1)-(3)化合物，这样就使最后组合物具有很高的保护指数；另外，它们能均匀地分布在常用的化妆载体之中，其载体含有至少一种化妆上可接受的脂肪相或有机溶剂，这样可被涂敷在皮肤或头发上以便构成有效的保护膜。最后，它们的化妆性质非常好，特别是与现有技术的防晒硅氧烷相比，这些产品不太粘，并且更具有柔软性。

本发明还有一个内容是关于一种化妆组合物，在最好含有至少一种脂肪相或有机溶剂的化妆上可接受的载体中，该组合物含有有效量的至少一种上述定义的化学式(1)-(3)化合物。

一般地，化学式(1)-(3)化合物的比例，以该组合物总重量计为0.1-20%(重量)，优选为0.5-10%(重量)。

本发明化妆组合物可用作保护人的皮肤和头发防紫外线的组合物，用作防晒组合物或用作化妆品。

这种组合物具体地可呈乳液状、浓乳液状、凝胶状、膏状、奶液状、粉状、固体棒状，或许调制成药雾胶，以及呈摩丝状或喷

雾剂状。

这种组合物可以含有在该领域中通常使用的化妆添加剂,例如脂肪、有机溶剂、硅氧烷、增稠剂、软化剂、补充的防晒剂、抗泡沫剂、水合剂、香料、防腐剂、表面活性剂、填料、多价螯合剂,阴离子型、阴离子型、非离子型或两性型聚合物或它们的混合物,促进剂、碱化剂或酸化剂、染料、颜料或超微颜料,尤其是通过物理方式屏蔽紫外线来保证补充性光保护效果的那些颜料,或者化妆上通常使用的任何其它的组分,特别是用于生产防晒组合物的那些组分。

在有机溶剂中,可以列举诸如乙醇、异丙醇、丙二醇、甘油和山梨糖醇之类的低级醇和多元醇。

脂肪可以由油或蜡,或它们的混合物组成,如脂肪酸、脂肪酸酯、脂肪醇、凡士林、石蜡、羊毛脂、氢化羊毛脂、乙酰化羊毛酯。油可以选自于动物油、植物油、矿物油或合成油,具体为氢化棕榈油、氢化蓖麻油、凡士林油、石蜡油、Purellin油、硅氧烷油(挥发或非挥发的)以及异链烷烃。

当本发明化妆组合物尤其用于保护人的皮肤防止UV 线照射或作为防晒组合物时,该组合物可以呈现为在溶剂或脂肪中的悬浮液或分散液状,或呈乳化液状(具体如H/E或E/H型,但优选为H/E型),如膏或奶液,水泡分散液状,软膏状、凝胶状、固体棒状或气雾剂摩丝状。乳化液还可以含有阴离子性、非离子性、阳离子性或两性表面活性剂。

当本发明化妆组合物用于保护头发时,该组合物可以呈香波、洗液、凝胶状,即洗涤前或后,染色或脱色前或后,烫发或将卷发弄

直之前、之中或之后清洗、涂敷的组合物、呈梳理或处理的洗液或凝胶状、用于梳整或将头发作成波浪状的洗液或凝胶状、发浆、烫发或将卷发弄直的组合物状、头发染色或脱色组合物状。

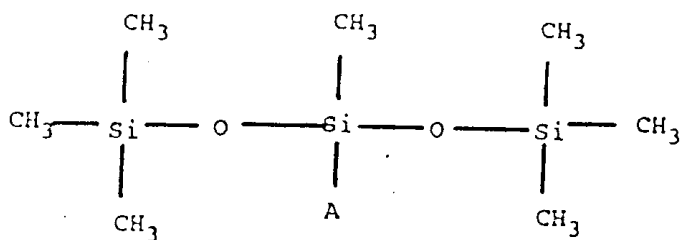
当本发明化妆组合物用作睫毛、眉毛、皮肤或头发的化妆品时,如皮肤处理膏、化妆时打底的面油或面霜、口红、眼膏、面膏、眼线膏(称之"描眼圈"的彩色液)、睫毛油、染色凝胶,该化妆组合物呈无水或含水的固体或糊状,如水包油或油包水乳化液,悬浮液或凝胶。

本发明还有一个内容是关于保护皮肤和头发防紫外线照射,尤其是防太阳光照射的方法,该方法在于将上面限定的有效量化妆组合物或如前面定义的化学式(1)、(2)或(3)化合物涂敷到皮肤或头发上。

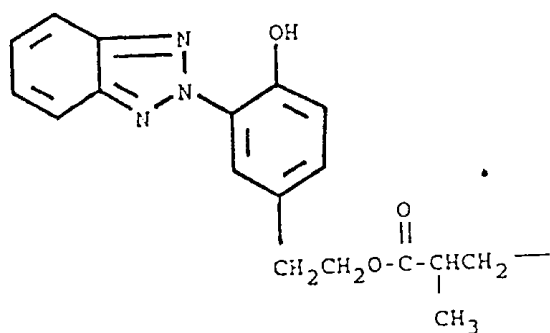
下面的实施例说明了本发明但仍然不限制其范围。

实施例1

该实施例描述了制备(根据方法1)具有下述化学式的本发明化合物:



式中A代表:



(该产品相应于化学式(1)中 $R=B=CH_3$; $r=0$; $S=1$; $n=0$; $m=0$; $p=0$; $q=2$; $z=0$; $R^2=CH_3$ 的化合物)

在反应器中,装入30克2-(2'-羟基-5-异丁烯酰氧基乙苯基)-2H-苯并三唑("Norbloc 7966^R")和50ml甲苯。在氮气下将其混合物升到80°C。添加氢化硅烷化催化剂(在环乙烯甲基硅氧烷中3-3.5%Pt复(络)合物, Hüls Petrarch PC 085: 100 μ l), 然后添加24.5克七甲基三硅氧烷。在氮气下于80°C加热达67小时后,伴随着每12小时加50 μ l催化剂,浓缩其反应介质,然后在二氧化硅柱上进行加压色谱分离(洗提液:具有0-50%CH₂Cl₂梯度的庚烷)。回收到5.1克所要求的最终产品,该产品呈淡黄色油状。

这种产品的UV吸收(在乙醇中测定)特性如下:

$$\lambda_{\max}: 337\text{nm} \quad \epsilon_{\max}: 17500$$

$$\lambda_{\max}: 298\text{nm} \quad \epsilon_{\max}: 14550$$

因而这种产品作为UV-A和UV-B 波长范围内的活性防晒剂使用是非常有效的。

实施例2

这个实施例描述了制备与前面实施例1相同的化合物,但这次是根据方法2制备的。

a) 第一步:

在反应器中,在氮气下于80°C加入34.24克甲基丙烯酸乙酯,其中含一尖药勺的4-羟基茴香醚。再往丙烯酸乙酯中加入氢化硅烷化催化剂(在环乙烯甲基硅氧烷中3-3.5%Pt复合物, Hüls Petrareh PC085:200/1),然后在30分钟内滴加73.42克七甲基三硅氧烷。在氮气下于80°C搅拌3小时后,浓缩其介质,蒸去过量的丙烯酸酯和硅氧烷,这样就回收到淡黄色油。然后真空蒸馏这种油。在20mmHg下于48-52°C蒸馏馏分就相应于所研究的化学式(1)衍生物,式中 $R=B=CH_3$; $r=0$; $s=1$; A是选用 $R^2=$ 甲基及 $R^3=$ 乙基时化学式(5)的基。

b) 第二步:

在配备迪安斯达克的反应器中,装入340ml甲苯、20克前述步骤制备的衍生物和12.7克2-(2'-羟基-5'-羟乙基苯基)-2H-苯并三唑(即化学式(4-3)衍生物,其中 $n=0$; $m=0$; $p=1$; $R^1=H$; $q=0$ 和 $Z'=OH$)。加入0.5克P-甲苯磺酸,再加热回流20小时,同时除去已生成的乙醇。将反应介质浓缩,再在二氧化硅柱上加压色谱分离(洗提液:具有0-50% CH_2Cl_2 梯度的庚烷)。这样回收9.8克所要求的最终产品,它相应于实施例1制备的产品。

实施例3

这里说明了本发明防晒化妆组合物的具体配方,即一种防晒膏:

- 实施例1化合物 5 g
- 鲸蜡硬脂醇与具有33摩尔OE 氧乙烯化的鲸蜡硬脂醇混合物 (HENKEL公司的"SINNOVAX Ao") 7 g
- 非自动乳化的单硬脂酸甘油酯和双硬脂酸甘油

酯混合物		2克
-鲸蜡醇		1.5克
-苯甲酸C ₁₂ -C ₁₅ 醇酯(WITCO公司的"FINSOLV TN")		20克
-聚二甲基硅氧烷		1.5克
-甘油		17.5克
-香料,防腐剂	适量	
-水	适量至	100克

根据经典的乳化液制备技术,将该防晒剂溶于含有乳化剂的脂肪相中,将这种脂肪相加热到70-80°C,并在剧烈搅拌下加入加热到同样温度的水而制备出这种膏。继续搅拌10-15分钟,然后在适度搅拌下继续冷却,到40°C最后加香料和防腐剂。