

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4054677号

(P4054677)

(45) 発行日 平成20年2月27日 (2008. 2. 27)

(24) 登録日 平成19年12月14日 (2007. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 255/40 (2006. 01)

C O 7 C 255/40

A 6 1 K 8/40 (2006. 01)

A 6 1 K 8/40

A 6 1 Q 17/04 (2006. 01)

A 6 1 Q 17/04

C O 7 D 319/14 (2006. 01)

C O 7 D 319/14

C O 7 F 7/18 (2006. 01)

C O 7 F 7/18

請求項の数 16 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-541074 (P2002-541074)
(86) (22) 出願日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)
(65) 公表番号 特表2004-513162 (P2004-513162A)
(43) 公表日 平成16年4月30日 (2004. 4. 30)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2001/012516
(87) 国際公開番号 W02002/038537
(87) 国際公開日 平成14年5月16日 (2002. 5. 16)
審査請求日 平成16年6月7日 (2004. 6. 7)
(31) 優先権主張番号 100 55 940.9
(32) 優先日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 503236223
シムライズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベ
シュレンクテル・ハフツング・ウント・コ
ンパニー・コマンジット・ゲゼルシャフト
ドイツ 3 7 6 0 3 ホルツミンデン・ミュー
レンフェルトシュトラッセ 1
(74) 代理人 100082005
弁理士 熊倉 禎男
(74) 代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74) 代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
(74) 代理人 100093300
弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

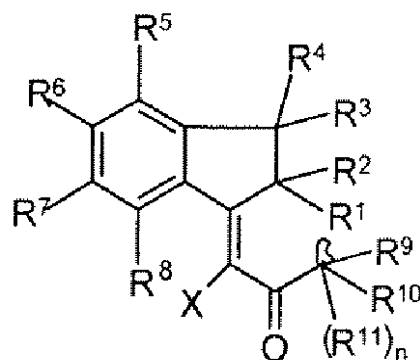
(54) 【発明の名称】 新規のインダニリデン化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式のインダニリデン化合物：

【化 1】



(I)

10

式中

R¹ 及び R² は水素原子であり、R³ 及び R⁴ はメチルであり、R⁵ ~ R⁷ は相互に独立に、水素、C₁ - C₂₀ - アルキル、C₁ - C₂₀ - アルコキシ
または Me - Si (OSiMe₃)₂ - CH₂CH(CH₃)CH₂ - O - 基であり (た

20

だし、 R^5 が水素である場合には、 R^6 及び R^7 は同時にメトキシではない)、
 更に、隣接炭素原子上の $R^5 \sim R^7$ のうちの 2 置換基は一緒になって 2 個までの酸素を含有する 5～7 員環を形成することができ、

R^8 は水素原子であり、

X はシアノであり、

n は 1 であり、

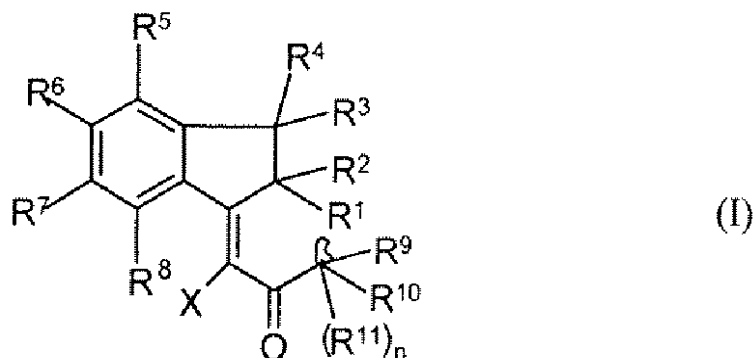
$R^9 \sim R^{11}$ はメチルである。

【請求項 2】

下記式のインダニリデン化合物：

【化 2】

10



20

式中

R^1 及び R^2 は水素原子であり、

R^3 及び R^4 はメチルであり、

$R^5 \sim R^7$ は相互に独立に、水素、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、または $Me-Si(OSiMe_3)_2-CH_2CH(CH_3)CH_2-O$ -基であり（ただし、 R^5 が水素である場合には、 R^6 及び R^7 は同時にメトキシではない）、

R^8 は水素原子であり、

X はシアノであり、

n は 1 であり、

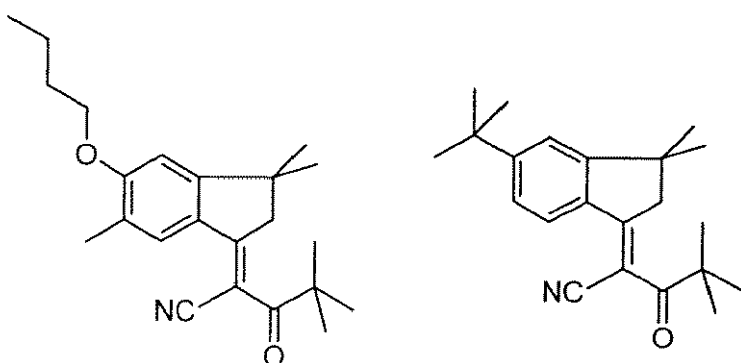
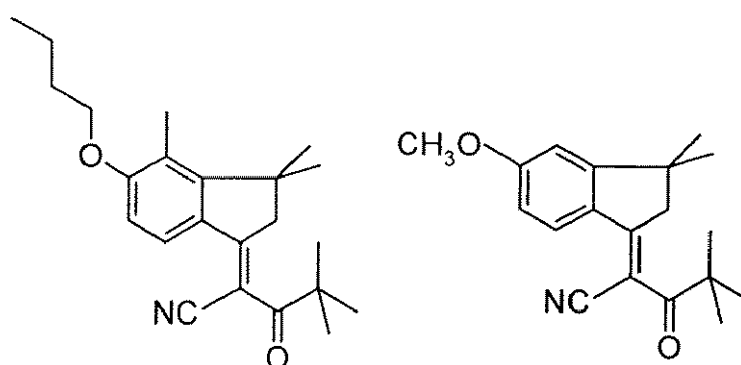
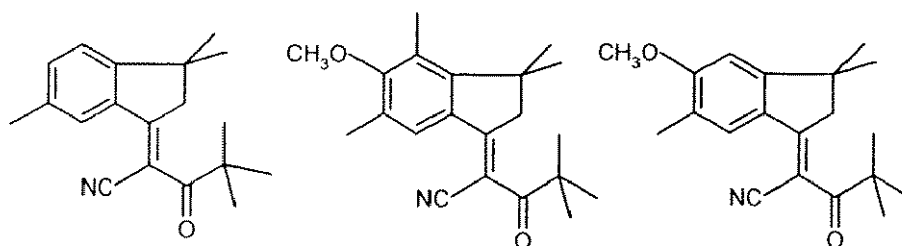
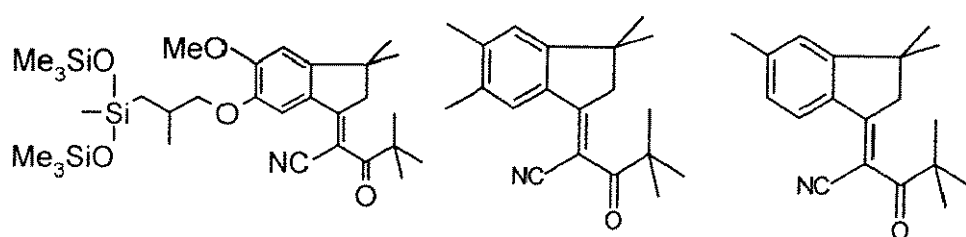
$R^9 \sim R^{11}$ はメチルである。

【請求項 3】

下記いずれかの式を有する、請求項 2 記載のインダニリデン化合物。

30

【化 3】



【請求項 4】

下記式のインダニリデン化合物を含んで成る、皮膚および毛髪を保護するための化粧品組成物：

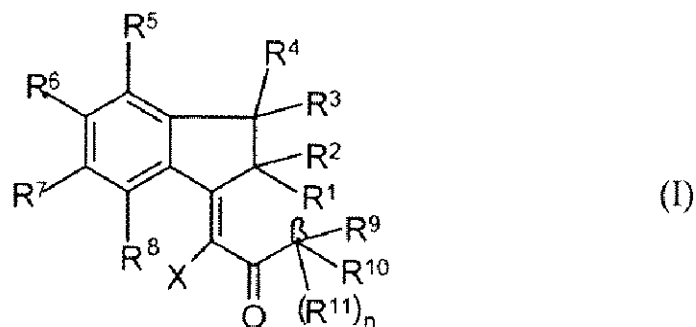
10

20

30

40

【化 4】



10

〔式中

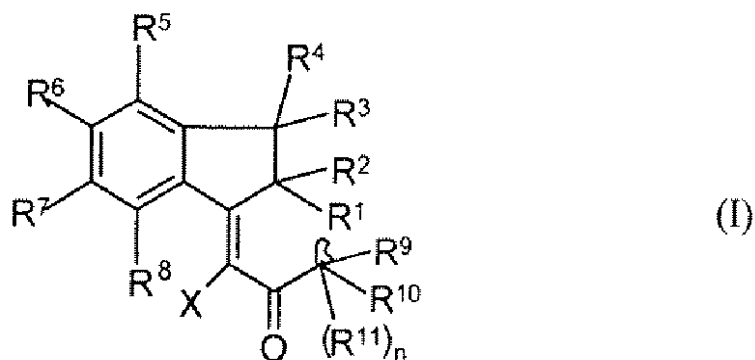
R¹ 及び R² は水素原子であり、R³ 及び R⁴ はメチルであり、R⁵ ~ R⁷ は相互に独立に、水素、C₁ - C₂₀ - アルキル、C₁ - C₂₀ - アルコキシまたは Me - Si (OSiMe₃)₂ - CH₂CH(CH₃)CH₂ - O - 基であり（ただし、R⁵ が水素である場合には、R⁶ 及び R⁷ は同時にメトキシではない）、更に、隣接炭素原子上の R⁵ ~ R⁷ のうちの 2 置換基は一緒になって 2 個までの酸素を含有する 5 ~ 7 員環を形成することができ、R⁸ は水素原子であり、X はシアノであり、n は 1 であり、R⁹ ~ R¹¹ はメチルである〕。

20

【請求項 5】

下記式のインダニリデン化合物を含んで成る、請求項 4 記載の化粧品組成物：

【化 5】



30

式中

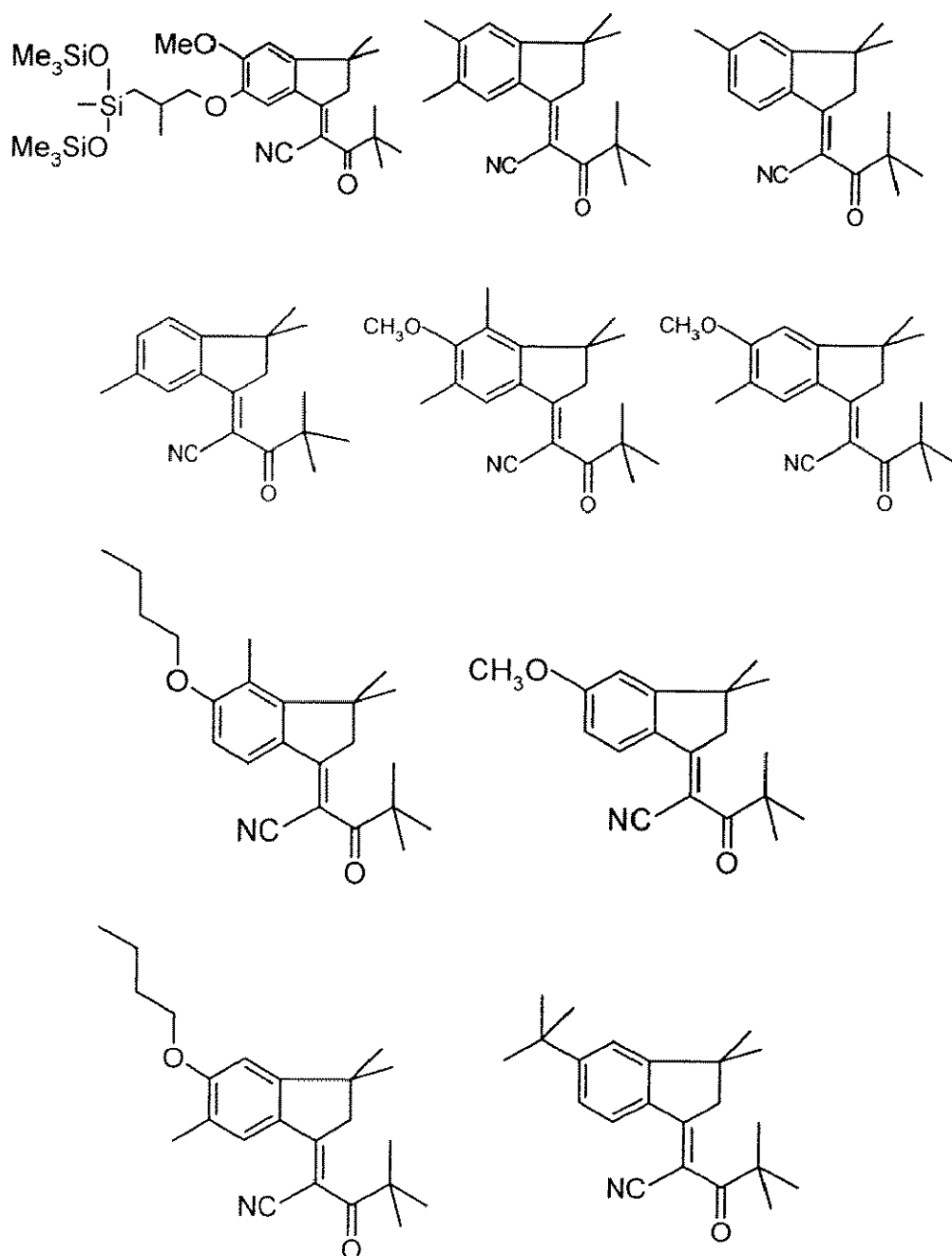
R¹ 及び R² は水素原子であり、R³ 及び R⁴ はメチルであり、R⁵ ~ R⁷ は相互に独立に、水素、C₁ - C₄ - アルキル、C₁ - C₄ - アルコキシ、または Me - Si (OSiMe₃)₂ - CH₂CH(CH₃)CH₂ - O - 基であり（ただし、R⁵ が水素である場合には、R⁶ 及び R⁷ は同時にメトキシではない）、R⁸ は水素原子であり、X はシアノであり、n は 1 であり、R⁹ ~ R¹¹ はメチルである。

40

【請求項 6】

下記いずれかの式の化合物を含んで成る、請求項 5 記載の化粧品組成物。

【化 6】



10

20

30

【請求項 7】

皮膚および／または毛髪をUV光線から保護するための化粧品組成物中へのUV吸収剤としての、請求項1～3記載のインダニリデン化合物の使用。

40

【請求項 8】

メトキシケイ皮酸エステル誘導体型またはジベンゾイルメタン誘導体型のUV吸収剤と組み合わせるUV吸収剤としての、請求項1～3記載のインダニリデン化合物の使用。

【請求項 9】

ジベンゾイルメタン誘導体型およびメトキシケイ皮酸エステル誘導体型のUV吸収剤の光安定化のための、請求項1～3記載のインダニリデン化合物の使用。

【請求項 10】

脂質相中および／または水相中の個々の物質としてまたは相互の混合物としての、1種以上のUV-A、UV-Bおよび／または広域フィルターと組み合わせるUV吸収剤として

50

の、請求項 1～3 記載のインダニリデン化合物の使用。

【請求項 1 1】

メトキシケイ皮酸エステル誘導体型とジベンゾイルメタン誘導体型の UV 吸収剤の組み合わせ物の光安定化のための、請求項 1～3 記載のインダニリデン化合物の使用。

【請求項 1 2】

皮膚のための少なくとも 1 種の日焼け剤および／または人工的自己日焼け剤を更に含んで成ることを特徴とする、請求項 4 記載の化粧品組成物。

【請求項 1 3】

式 I の化合物に加えて、1 種以上の更なる UV 吸収剤を含んで成ることを特徴とする、請求項 4 記載の化粧品組成物。

10

【請求項 1 4】

式 I の化合物に加えて、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニル、2-フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、メチルベンジリデンカンファー、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、フェニレン-ビス-ベンズイミダジール-テトラスルホン酸二ナトリウム塩、テレフタリリデン-ジボルナンスルホン酸およびその塩、フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-メチル-3(1, 3, 3, 3-テトラメチル-1-(トリメチルシリル)-オキシ)-ジシロキシアニル)-プロピル)、マロン酸ポリシロキサンベンジリデン、2, 2'-メチレン-ビス-(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-フェノール)、2, 4-ビス[{(4-(2-エチルヘキシルオキシ-2-ヒドロキシ)-フェニル)-6-(4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、4, 4', 4-(1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリイルトリイミノ)-トリス-安息香酸トリス(2-エチルヘキシルエステル)、4, 4'-[(6-[4-(1, 1-ジメチル)-アミノカルボニル)-フェニルアミノ]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル)ジイミノ]-ビス-(安息香酸-2-エチルヘキシルエステル)、酸化亜鉛および二酸化チタン、を含んで成る群からの 1 種以上の他の UV 吸収剤を含有することを特徴とする、請求項 4 記載の化粧品組成物。

20

【請求項 1 5】

更なる UV 吸収剤および更に金属酸化物の被覆もしくは非被覆顔料またはナノ顔料を含んで成ることを特徴とする、請求項 4 記載の化粧品組成物。

30

【請求項 1 6】

それから臨界波長 $\lambda_{crit.} > 380 \text{ nm}$ を有する UV 広域遮蔽能がもたらされるように、それらが更なる UV 吸収剤および更に微粉碎顔料を含んで成ることを特徴とする、請求項 4 記載の化粧品組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の分野)

本発明は新規のインダニリデン化合物、それらの製法および UV A フィルターとしてのそれらの使用に関する。

40

【0002】

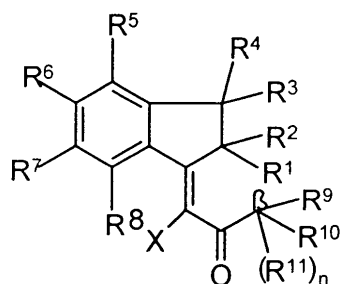
UV 吸収性を有するインダニリデン化合物は既に欧州特許第 8 23 4 1 8 号明細書から知られている。しかし、欧州特許第 8 23 4 1 8 号明細書に前記のインダニリデン化合物は適用のためには低過ぎる光安定性を有する。

【0003】

式

【0004】

【化 5】



(I)

【0005】

10

〔式中

R¹～R⁴は相互に独立に、水素、C₁～C₂₀‑アルキルまたはC₅～C₁₀‑シクロアルキルである、ただし隣接する炭素原子上の2置換基は一緒になって更に、場合により置換されていてもよいC₁～C₄‑アルキレン基であってもよく、

更にまた、相互に独立に、そこで少なくとも1メチレン基が酸素、C₃～C₂₀‑アルケニル、C₃～C₂₀‑アルキニルまたは基Sにより置換されていてもよい、C₂～C₂₀‑アルキルであってもよく、

ここでSはシラン、オリゴシロキサンまたはポリシロキサン基であってもよく、

R⁵～R⁸は相互に独立に、水素、C₁～C₂₀‑アルキルまたはC₅～C₁₀‑シクロアルキルまたはC₁～C₂₀‑アルコキシ、C₅～C₁₀‑シクロアルコキシ、ヒドロキシ、アセトキシ、アセトアミノ、カルボキシ、カルボアルコキシ (carbalkoxy) またはカルバモイルであり、

20

更に、隣接炭素原子上のR⁵～R⁸のうちの2置換基は一緒になって3個までのヘテロ原子、とりわけ酸素または窒素を含有する5～7員環を形成することができ、そこで環原子は環外二重結合酸素(ケト基)により置換されていてもよく、

更に、アルコキシの場合には、相互に独立に、そこで少なくとも1メチレン基が酸素、C₃～C₂₀‑アルケニル、C₃～C₂₀‑アルキニルまたは基Sで置換されていてもよいC₂～C₂₀‑アルキルであってもよい、

ここでSはシラン、オリゴシロキサンまたはポリシロキサン基であってもよく、

Xはシアノ、CON(R)₂またはCO₂Rであり、ここでRは水素またはC₁～C₈‑アルキルであり、

30

nは1または0であり、

R⁹～R¹¹は、n=1の場合には、水素、C₁～C₂₀‑アルキルまたはC₅～C₁₀‑シクロアルキル、アリールまたはヘテロアリールであってもよく、

更に、R⁹～R¹¹のうちの2置換基はβ‑原子と一緒に、3個までのヘテロ原子、とりわけ酸素または窒素を含有してもよい3～7員環を形成することができ、

更に、n=0の場合には、R⁹およびR¹⁰はβ‑原子と一緒に、アリールまたはヘテロアリール基である〕

の新規のインダニリデン化合物が発見された。

【0006】

40

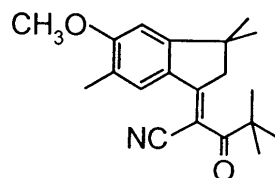
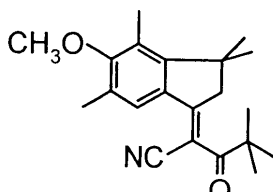
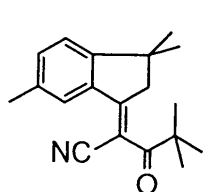
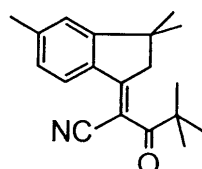
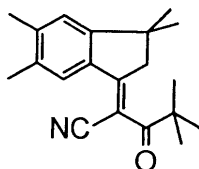
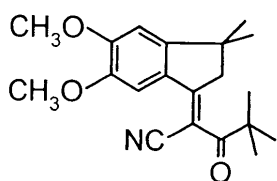
新規のインダニリデン化合物は欧州特許第823 418号明細書から知られるインダニリデン化合物からは予期されなかった選択物を表わす。それらは欧州特許第823 418号明細書に記載の化合物より著しく高い光安定性および、他のUVフィルター(例えば、p‑メトキシケイ皮酸イソオクチル)との高度の相容性を有する。

【0007】

好ましいものは式

【0008】

【化6】



10

【0009】

のインダニリデン化合物である。

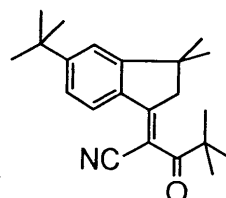
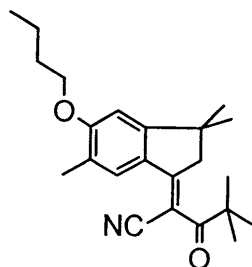
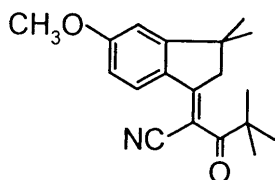
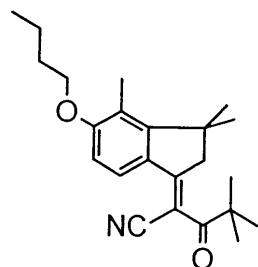
【0010】

特に好ましいものは、式

【0011】

【化7】

20



【0012】

のインダニリデン化合物である。

【0013】

具体的には、下記の好ましいインダニリデン化合物を列挙することができる、

2-(5,6-ジメトキシ-3,3-ジメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル、

2-(5-メトキシ-3,3,4,6-テトラメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル、

2-(3,3,5,6-テトラメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル、

2-(3,3,6-トリメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル、

2-(5,6-エチレンジオキシ-3,3-ジメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル、

2-(5-メトキシ-3,3,6-トリメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル、

2-[(5-メトキシ-3,3-ジメチル- (2-メチル-3-(1,3,3,3-テトラメチル-1-(トリメチルシリルオキシ)-ジシロキサニル)-プロピル)-インダニリデン] -4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリルおよび

2-(6-アセトキシ-3,3-ジメチル-5-メトキシ-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル。

30

40

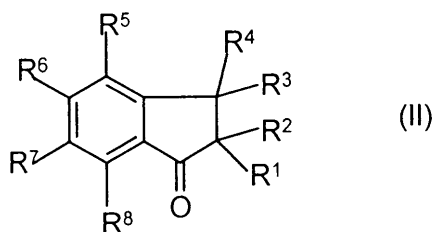
50

【0014】

本発明に従うインダニリデン化合物は式

【0015】

【化8】



10

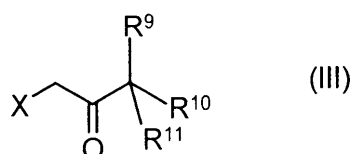
【0016】

[式中、 $R^1 \sim R^8$ は前記に与えられた意味をもつ]

の化合物の、式

【0017】

【化9】



20

【0018】

[式中、 $R^9 \sim R^{11}$ および X は前記の意味をもつ]

の化合物との（クネベナーゲル）縮合により調製することができる。

【0019】

本明細書で使用されるインダノン（置換された）アクリル酸エステルの（置換された）芳香族とのフリーデルクラフツ反応によりまたはヒドロキシル置換基の場合には、対応するフェニルエステルのフリース転位（F. -H. Marquardt, Helv. Chim. Acta 159, 1476 (1965)）により調製することができる。

30

【0020】

本発明に従うインダニリデン化合物の調製は例えば、下記のように実施することができる、

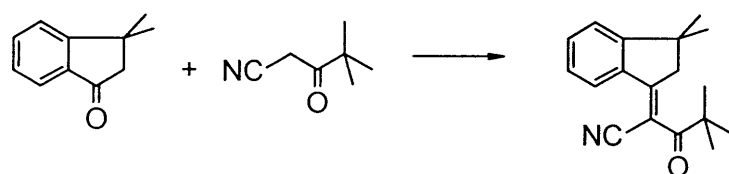
前記のインダノンを、クネベナーゲル縮合の条件に従って酢酸アンモニウムの触媒を伴って等モル量のピヴァロイルアセトニトリルと縮合される。

【0021】

調製は下記の反応スキームにより具体的に表わすことができる。

【0022】

【化10】



40

【0023】

本発明に従うインダニリデン化合物はUV吸収剤として、例えば、化粧品組成物中に、とりわけ急性皮膚損傷（日焼け）および更に慢性皮膚損傷（早期皮膚老化）の防御のために、特に、日焼け止め組成物、日常の手入れ製品および毛髪手入れ製品中に、しかした、

50

工業用製品（例えば、塗料、表面塗膜、プラスチック、織物、包装材およびゴム）の光安定性を改善するために、使用することができる。

【0024】

本発明に従うインダニリデン化合物は対応する調製物中に個別にまたは混合物として使用することができ、更に、それらを他の物質群のUV吸収剤と組み合わせて、そして更に後者は相互にどんな所望の混合物中でも使用することもできる。例えば、下記のUV吸収剤を列挙することができる、

- ・ p-アミノ安息香酸、
- ・ エトキシ化 p-アミノ安息香酸エチル（25モル）、
- ・ p-ジメチルアミノ安息香酸 2-エチルヘキシル、
- ・ N-プロポキシ化 p-アミノ安息香酸エチル（2モル）、
- ・ p-アミノ安息香酸グリセロール、
- ・ サリチル酸ホモメンチル（ホモサレート）（Neo Heliopan^(R) HMS）
- 、
- ・ サリチル酸エチルヘキシル（Neo Heliopan^(R) OS）、
- ・ サリチル酸トリエタノールアミン、
- ・ サリチル酸 4-イソプロピルベンジル、
- ・ アントラニル酸メンチル（Neo Heliopan^(R) MA）、
- ・ ジイソプロピルケイ皮酸エチル、
- ・ p-メトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル（Neo Heliopan^(R) AV）、
- ・ ジイソプロピルケイ皮酸メチル、
- ・ p-メトキシケイ皮酸イソアミル（Neo Heliopan^(R) E1000）、
- ・ p-メトキシケイ皮酸ジエタノールアミン塩、
- ・ p-メトキシケイ皮酸イソプロピル、
- ・ 2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリル酸 2-エチルヘキシル（Neo Heliopan^(R) 303）、
- ・ 2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリル酸 エチル、
- ・ 2-フェニルベンズイミダゾールスルホン酸および塩（Neo Heliopan^(R) hydro）、
- ・ 3-（4'-トリメチルアンモニウム）-ベンジリデン-ボルナン-2-オンメチルスルフェート、
- ・ テレフタリリデン-ジボルナンスルホン酸および塩（Mexoryl^(R) SX）、
- ・ 4-t-ブチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタン（Avobenzon）／（Neo Heliopan^(R) 357）、
- ・ β-イミダゾール-4（5）-アクリル酸（ウロカニン酸）、
- ・ 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン（Neo Heliopan^(R) BB）
- ）、
- ・ 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、
- ・ ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、
- ・ 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、
- ・ テトラヒドロキシベンゾフェノン、
- ・ 2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、
- ・ 2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、
- ・ 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、
- ・ 3-（4'-スルホ）ベンジリデン-ボルナン-2-オンおよび塩、
- ・ 3-（4'-メチルベンジリデン）-d, 1-カンファー（Neo Heliopan^(R) MBC）、
- ・ 3-ベンジリデン-d, 1-カンファー、
- ・ 4-イソプロピルジベンゾイルメタン、
- ・ 2, 4, 6-トリアニノー（p-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ）-

10

20

30

40

50

- 1, 3, 5-トリアジン、
- ・フェニレン-ビス-ベンズイミダジルーテトラスルホン酸二ナトリウム塩 (Neo Helio pan^(R) AP)、
 - ・2, 2'- (1, 4-フェニレン)-ビス- (1H-ベンズイミダゾール-4, 6-ジスルホン酸)、一ナトリウム塩、
 - ・N- [(2および4)- [2- (オキソボルン-3-イリデン) メチル] ベンジル] -アクリルアミド-ポリマー、
 - ・フェノール、2- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6- (2-メチル-3- (1, 3, 3, 3-テトラメチル-1- (トリメチルシリル)-オキシ)-ジシロキシアニル)-プロピル) (Mex ory l^(R) XL)、
 - ・4, 4'- [(6- [4- (1, 1-ジメチル)-アミノカルボニル]-フェニルアミノ]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル) ジイミノ]-ビス (安息香酸) ビス- (2-エチルヘキシル) (Uv as or b^(R) HEB)、
 - ・2, 2'-メチレン-ビス- (6- (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-フェノール (T in os or b^(R) M)、
 - ・2, 4-ビス- [4- (2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・マロン酸-ポリシロキサンベンジリデン (Par s ol^(R) SLX)、
 - ・ヘキサ酸-ジメトキシケイ皮酸グリセリルエチル、
 - ・2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5, 5'-ジスルホ-ベンゾフェノン二ナトリウム、
 - ・サリチル酸ジプロピレングリコール、
 - ・ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸ナトリウム、
 - ・4, 4', 4''- (1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリイルトリイミノ)-トリス-安息香酸トリス (2-エチルヘキシル) (Uv in ul^(R) T150)、
 - ・2, 4-ビス- [{ (4- (2-エチル-ヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ)-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン (T in os or b^(R) S)、
 - ・2, 4-ビス- [{ (4- (3-スルホナト)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンナトリウム塩、
 - ・2, 4-ビス- [{ (3- (2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・2, 4-ビス- [{ (4- (2-エチル-ヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ)-フェニル]-6- [4- (2-メトキシエチル-カルボニル)-フェニルアミノ]-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・2, 4-ビス- [{4- (3- (2-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- [4- (2-エチルカルボキシル)-フェニルアミノ]-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・2, 4-ビス- [{4- (2-エチル-ヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (1-メチル-ピロル-2-イル)-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・2, 4-ビス- [{4-トリス- (トリメチルシロキシー-シリルプロピルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・2, 4-ビス- [{4- (2''-メチルプロペニルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、
 - ・2, 4-ビス- [{4- (1', 1', 1'3', 5', 5', 5'-ヘプタメチルシロキシー-2''-メチル-プロピルオキシ)-2-ヒドロキシ}-フェニル]-6- (4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン。

【0025】

特に適したUV吸収剤は以下である。

- ・p-アミノ安息香酸、
- ・3-(4'-トリメチルアンモニウム)-ベンジリデン-ボルナン-2-オンメチルスルフェート、
- ・サリチル酸ホモメチル(Neo Helio pan^(R) HMS)、
- ・2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン(Neo Helio pan^(R) B B)、
- ・2-フェニルベンズイミダゾールスルホン酸(Neo Helio pan^(R) Hydro)、
- ・テレフタリリデンジボルナンスルホン酸および塩(Mexoryl^(R) SX)、
- ・4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン(Neo Helio pan^(R) 357)、
- ・3-(4'-スルフォ)ベンジリデン-ボルナン-2-オンおよび塩、
- ・2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル(Neo Helio pan^(R) 303)、
- ・N-[(2および4)-[2-(オキソボルン-3-イリデン)メチル]ベンジル]-アクリルアミド・ポリマー、
- ・p-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシル(Neo Helio pan^(R) AV)、
- ・エトキシ化p-アミノ安息香酸エチル(25モル)、
- ・p-メトキシケイ皮酸イソアミル(Neo Helio pan^(R) E1000)、
- ・2,4,6-トリアニリノ-(p-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン(Uvinul^(R) T150)、
- ・フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-6-(2-メチル-3(1,3,3,3-テトラメチル-1-(トリメチルシリル)-オキシ)-ジシロキシアニル)-プロピル(Mexoryl^(R) XL)、
- ・4,4'-[(6-[4-(1,1-ジメチル)-アミノカルボニル]-フェニルアミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)-ジイミノ]-ビス-(安息香酸)ビス-(2-エチルヘキシル)(Uvasorb HEB)、
- ・3-(4'-メチルベンジリデン)-d,l-カンファー(Neo Helio pan^(R) MBC)、
- ・3-ベンジリデンカンファー、
- ・サリチル酸2-エチルヘキシル(Neo Helio pan^(R) OS)、
- ・4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル(Padimate O)、
- ・ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸およびNa塩、
- ・2,2'-メチレン-ビス-(6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-フェノール)(Tinosorb^(R) M)、
- ・フェニレン-ビス-ベンズイミダジルトラスルホン酸二ナトリウム塩(Neo Helio pan^(R) AP)、
- ・2,4-ビス-[(4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ)-フェニル]-6-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン(Tinosorb^(R) S)、
- ・マロン酸-ポリシロキサンベンジリデン(Parsol^(R) SLX)、
- ・アントラニル酸メンチル(Neo Helio pan^(R) MA)。

【0026】

本発明に従う調製物中にポリマー結合のまたはポリマーのUV吸収剤、とりわけ国際公開第92/20690号パンフレットに記載のものを使用することも有利であるかも知れない。UV遮蔽を伴う日焼け止めおよび日常の手入れ製品中への微粉碎無機および有機顔料(例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛および酸化鉄およびTinosorb^(R) M)との、本発明に従うインダニリデン化合物の組み合わせ物も同様に可能である。

【0027】

本発明の目的に使用することができる、与えられたUVフィルターのリストはもちろん、それらに限定する意図はもたれない。

【0028】

最終的化粧品または皮膚科学的調製物中のすべての（モノーおよびポリスルホン酸化）水溶性UVフィルター物質（例えば、1種もしくは複数のフェニレンービスーベンズイミダジルーテトラスルホン酸二ナトリウム塩および／または対応するジスルホン酸もしくはその塩および／または2-フェニルベンズイミダゾールー5-スルホン酸とその塩および／または2-ヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノンー5-スルホン酸とその塩および／または4-（2-オキソー3-ボルニリデンメチルーベンゼンスルホン酸とその塩および／または2-メチルー5-（2-オキソー3-ボルニリデンメチル）-ベンゼンスルホン酸とその塩および／またはベンゼンー1,4-ジ-（2-オキソー3-ボルニリデンメチル）-10-スルホン酸とその塩）の総量は有利には、これらの物質の存在が所望される場合は、調製物の総重量に基づいて、0.1～10.0重量%、好ましくは、0.5～6.0重量%の範囲から選択される。

10

【0029】

最終化粧品または皮膚科学的調製物中の油溶性UVフィルター物質（例えば、4,4',4''-（1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリイルトリイミノ）-トリスー安息香酸トリス（2-エチルヘキシル）および／または4-tert-ブチルー4'-メトキシジベンゾリルメタンおよび／または4-メチルベンジリデンカンファーおよび／またはオクチルジメチルーp-アミノ安息香酸および／またはMexoryl^(R)XLおよび／またはUvasorb^(R)HEBおよび／またはTinosorb^(R)Sおよび／またはベンゾフェノンー3および／またはParsol^(R)SLXおよび／またはNeo-Heliopan^(R)MA）の総量は有利には、これらの物質の存在が所望される場合は、調製物の総重量に基づいて、0.1～10.0重量%、好ましくは、0.5～6.0重量%の範囲から選択される。

20

【0030】

最終化粧品または皮膚科学的調製物中のp-メトキシケイ皮酸2-エチルヘキシルおよび／またはp-メトキシケイ皮酸イソアミルの総量は有利には、これらの物質の存在が所望される場合は、調製物の総重量に基づいて、0.1～15.0重量%、好ましくは、0.5～7.5重量%の範囲から選択される。

30

【0031】

最終化粧品または皮膚科学的調製物中の2-シアノー3,3-ジフェニルアクリル酸エチルヘキシルの総量は有利には、これらの物質の存在が所望される場合は、調製物の総重量に基づいて、0.1～15.0重量%、好ましくは、0.5～10.0重量%の範囲から選択される。

【0032】

最終化粧品または皮膚科学的調製物中の1種以上のサリチル酸誘導体の総量は有利には、調製物の総重量に基づいて、0.1～15.0重量%、好ましくは、0.5～10.0重量%の範囲から選択される。サリチル酸エチルヘキシルが選択される場合は、その総量を0.1～5.0重量%の範囲から選択することが有利である。サリチル酸ホモメンチルが選択される場合は、その総量を0.1～10.0重量%の範囲から選択することが有利である。

40

【0033】

本発明に従うインダニリデン化合物はまた、具体的な程度に、低いUV光線安定性をもつUV吸収剤を光安定化させるのに適する。ジベンゾイルメタン（例えば、tert-ブチルー4'-メトキシジベンゾイルメタン）の非常に光不安定な化合物の光安定化は特に有効である。

【0034】

更なる光安定なUVフィルター組み合わせ物は、0.1～10重量%、好ましくは1～1

50

0重量%のp-メトキシケイ皮酸エチルヘキシルまたはp-メトキシケイ皮酸イソアミルを、0.1~10重量%、好ましくは1~6重量%の式Iの化合物とともに、好ましくは、1:1の比率で使用するにより達成される。

【0035】

p-メトキシケイ皮酸エステルおよびジベンゾイルメタン誘導体および式Iの化合物の組み合わせ物は、例えば、0.1~5重量%（好ましくは、1~3重量%）の4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、0.1~10重量%（好ましくは、1~7.5重量%）のp-メトキシケイ皮酸エチルヘキシルまたはp-メトキシケイ皮酸イソアミルおよび少なくとも0.2重量%（好ましくは、1~6重量%）の式Iの化合物を、好ましくはジベンゾイルメタン誘導体1部、p-メトキシケイ皮酸エステル2部および本発明に従うインダニリデン化合物2部の比率で使用するにより光安定性であるように調製することができる。

10

【0036】

更に、この3種組み合わせ物に1種以上の非常に光安定性のUV吸収剤（例えば、メチルベンジリデンカンファー、2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリル酸2-エチルヘキシル、オクチルトリアゾン、Uvasorb^(R) HEB、Tinosorb^(R) S、Tinosorb^(R) M、サリチル酸エチルヘキシル、サリチル酸ホモメンチルおよびフェニレンビスイミダゾールスルホン酸またはフェニレンビス-ベンズイミダゾール-テトラスルホン酸二ナトリウム塩、Mexoryl^(R) SX、Mexoryl^(R) XLまたはParsol^(R) SLX）を添加することが有利である。

20

【0037】

更に、化粧品調製物において、他のUVフィルターと組み合わせた式Iのインダニリデン誘導体を使用して、日光遮蔽因子の相乗的増加が驚くほどに達成される。日光遮蔽因子の相乗的増加の例は、式Iの化合物および更にメトキシケイ皮酸エチルヘキシルまたはオクトクリレン双方、またはメトキシケイ皮酸エチルヘキシルと2-フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、あるいはメトキシケイ皮酸エチルヘキシルとメチルベンジリデンカンファー、あるいはメトキシケイ皮酸エチルヘキシルと4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、あるいはNeo HelioPan^(R) APとメトキシケイ皮酸エチルヘキシル、との式Iの化合物の組み合わせ物、あるいはオクトクリレン、メチルベンジリデンカンファーおよび酸化亜鉛との式Iの化合物の組み合わせ物、を含んで成る化粧品エマルジョンである。式Iの化合物の、ジベンゾイルメタン、メチルベンジリデンカンファー、2-フェニルベンズイミダゾールスルホン酸、Neo HelioPan^(R) AP、Mexoryl^(R) SX、Mexoryl^(R) XL、Parsol^(R) SLX、Tinosorb^(R) S、Tinosorb^(R) M、Uvinul^(R) T150、Uvasorb^(R) HEBおよび微細顔料、酸化亜鉛および酸化チタン、との組み合わせ物もまた、日光遮蔽因子の相乗的増加を有する。前記UVフィルター組み合わせ物は例により列挙されているが、前記の組み合わせ物に限定されるものと理解するべきではない。このように、式Iの化合物との、特に8/9ページに適当なものとして既に列挙されたすべてのUV吸収剤および下記の刊行物中に承認されたUVフィルターの組み合わせ物、または前記の組み合わせ物を個別に、またはあらゆる

30

40

所望の混合物中に使用することができる。

USA：食品および医薬品局（FDA）。店頭販売可能な人間の使用に対する日焼け止め剤製品のための研究論文の刊行。

欧州：技術進歩のための化粧品組成物に関する加盟国の法規改定に適合させるための議会のEC指針76/768。欧州共同体の公式ジャーナルの刊行物。

日本：厚生省（MHW）の化粧品指針の刊行物。

ドイツ：食品および商品に関する条例に従う化粧品組成物に関する指針における刊行物。

オーストラリア：治療製品省（TGA）による記録（registration）および治療製品のオーストラリア記録（register）（ARTG）における刊行物。

【0038】

50

これらの組み合わせ物は通常UV日光遮蔽因子の相乗的増加を達成する。

【0039】

式Iの化合物のUV-A吸収剤（特にUV-AII吸収剤）との組み合わせ物はUV-A光線（320～400nm）の広域の遮蔽を与える。とりわけ、式Iの化合物のNeo Helio pan^(R) AP（UV-AII吸収剤）との組み合わせ物は広域のUV-A遮蔽能につき言及することができる。式Iの化合物のみと組み合わせて使用されるかまたは式Iの化合物およびNeo Helio pan^(R) APと組み合わせて使用される更なるUV-AフィルターはMexoryl^(R) SX、Mexoryl^(R) XL、Tinosorb^(R) M、Tinosorb^(R) S、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン-4、Neo Helio pan^(R) 357、Neo Helio pan^(R) MAである。

10

【0040】

UV-AおよびUV-B光線に対する最適な広域の遮蔽のためには、前記の組み合わせ物をすべてのUV-Bフィルターおよびこれらのフィルター（6～9ページのリストを参照されたい）の混合物と組み合わせることができる。好ましくは、Neo Helio pan^(R) AV、Neo Helio pan^(R) E1000、Neo Helio pan^(R) Hydro、Neo Helio pan^(R) MBC、Neo Helio pan^(R) 303、Neo Helio pan^(R) OS、Neo Helio pan^(R) HMS、Uvinul^(R) T150、Uvasorb^(R) HEB、ジメチルアミノ安息香酸エチルヘキシルが適している。

20

【0041】

式Iの化合物をNeo Helio pan^(R) APおよびUV-Bフィルター（例えば、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル）またはUV-Bフィルター混合物および被覆もしくは非被覆微細分散金属酸化物（例えば、酸化亜鉛、二酸化チタン）と組み合わせることは、臨界波長 $\lambda_{crit.} > 380\text{nm}$ をもつUV広域遮蔽能を達成する（Int. J. Cosm. ScienceにおけるDiffey 16, 47（1994）を参照されたい）。

【0042】

更に、本発明に従うインダニリデン化合物は工業製品の遮蔽のために使用されるUV吸収剤（単独でまたは他のUV吸収剤とともに）と組み合わせることができる。

30

【0043】

このようなUV吸収剤の例はベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン、ケイ皮酸エステルおよびオキサリアニリドの群からの化合物である。

【0044】

本発明に従うインダニリデン化合物は晶質であり、長期間の貯蔵後の再結晶の問題を回避するために化粧品調製物中に十分に溶解しなければならない。再結晶化を回避するためには、化粧品調製物中に通常使用される十分量の油成分、液体の油溶性UV吸収剤またはアルコール（例えば、エタノール、イソプロパノールまたは1-ブタノール）が必要である。特に好ましいものは、本発明に従うインダニリデン化合物の組み合わせ物の適切な溶解度を達成するための次の油成分および／またはUV吸収剤：メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、メトキシケイ皮酸イソアミル、オクトクリレン、サリチル酸エチルヘキシル、ホモサレート、アントラニル酸メンチル、パヂメートO、アジピン酸ジイソプロピル、安息香酸C₁₂₋₁₅-アルキル（Witconol^(R) TN）、ジカプリル酸／ジカプリン酸ブチレングリコール（Miglyol^(R) 8810）、コグリセリド（Myritol^(R) 331）、カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド（Miglyol^(R) 812）、イソノナン酸セテアリル（Cetiol^(R) SN）、PVP／ヘキサデセン・コポリマー（Unimer^(R) U151）、アジピン酸／ジエチレングリコール／イソノナン酸・コポリマー（Lexorez^(R) 100）、ジカプリル酸／ジカプリン酸プロピレングリコール（Myritol^(R) PC）、ラウリン酸ヘキシル（Cetiol^(R) A）、ジカプリルエーテル（Cetiol^(R) OE）、ナフタリン酸ジエチルヘキシル（Hallbrite^(R) TQ）、サ

40

50

リチル酸ブチルオクチル (Hallbrite^(R) BHB)、アジピン酸ジブチル (Cetiol B)、クエン酸トリエチル (Hydagen CAT)、二安息香酸プロピレングリコール (Finsolv PG 22)、クエン酸トリブチル、リンゴ酸ジオクチル (Ceraphyl 45)、二安息香酸ジプロピレングリコール (Benzoflex 245)、クエン酸アセチルトリブチル (Citroflex A-4)、クエン酸アセチルトリエチル (Citroflex A-2)、の使用である。本発明の目的のために使用することができる前記の油のリストはもちろん、限定することを意図されない。

【0045】

式 I の化合物を含む化粧品エマルジョン中のすべての油成分の使用量は 0.5 ~ 30 重量 %、好ましくは、2 ~ 15 重量 % である。すべての前記の油成分および液体油溶性 UV フィルターはすべての晶質の油溶性 UV 吸収剤のための優れた溶媒である。

【0046】

UV 吸収剤が衣料品から洗い落とすことができないしみを残す場合、それは重大な欠点である。とりわけ UV-A 吸収剤の tert-ブチルメトキシジベンゾイルメタンは洗い落とすことができないしみを繊維物上に形成することが知られている。本発明に従うインダニリデン化合物は、繊維物上に形成されたしみを非常に容易に洗い落とすことができるために、この欠点をもたない。

【0047】

十分な UV 遮蔽が水泳もしくは水浴中に、使用者、とりわけ幼児に確保されるためには日焼け止め製品は耐水性でなければならない。本発明に従うインダニリデン化合物の組み合わせ物は特に良好な程度にこれらの要請を満足させる。本発明に従うインダニリデン化合物の組み合わせ物を 3 重量 % 含有する O/W エマルジョン中では、洗浄後に 97 % の UV 吸収剤の残留率 (substantivity) が測定され、そして W/O エマルジョン中には 95 % が測定された。更に、水溶性の、モノーもしくはポリスルホン酸化 UV フィルター (例えば、Neo Heliopan^(R) AP、Mexoryl^(R) SX、ベンゾフェノン-4、Neo Heliopan^(R) Hydro) およびページ 6 ~ 9 に挙げた油溶性 UV 吸収剤を含有する日光遮蔽製品の耐水性は式 I の化合物との組み合わせの結果として有意に増加させることができる。

【0048】

本発明に従って挙げられた UV 吸収剤を、例えば、欧州特許第 496 434 号明細書、欧州特許第 313 305 号明細書および国際公開第 94/04128 号パンフレットに挙げられたような錯体形成物質と、またはポリアルパラギン酸およびエチレンジアミン-テトラメチルーホスホン酸塩とを組み合わせることも著しく有利であるかも知れない。

【0049】

本発明の目的のための化粧品および皮膚科学的調製物は、脂質相および／または水相中に個々の物質として、または相互とのあらゆる混合物中の 1 種以上の通常の UV-A、UV-B および／または広域フィルターを含んで成る。それらは驚くべきほどに、高度の UV-A 遮蔽能および高度の日光遮蔽因子を特徴とする、あらゆる点で満足な製品である。

【0050】

本発明は更に、同量の通常のフィルターまたは本発明に従う UV フィルター自体を使用して達成される遮蔽の程度を超える (相乗効果)、有害な UV 光線に対する遮蔽性を高めるために通常の UV 吸収剤と組み合わせた本発明に従う UV 吸収剤の使用を提供する。

【0051】

個々の物質であろうと相互のどんな混合物中であろうと、最終化粧品または皮膚科学的調製物中の UV フィルター物質 (UV-A、UV-B および／または広域フィルター) の総量は有利には、調製物の総重量に基づいて 0.1 ~ 30 重量 % 好ましくは、0.1 ~ 10.0 重量 %、とりわけ 0.5 ~ 5.0 重量 % の範囲から選択される。

【0052】

更に、本発明に従う化粧品および皮膚科学的調製物は有利には、強制的ではないが、水に

10

20

30

40

50

不溶性かまたは殆ど溶解性ではない微細分散金属酸化物および／または他の金属化合物に基づいた無機顔料（とりわけチタン酸化物（ TiO_2 ）、亜鉛酸化物（ ZnO ）、鉄酸化物（例えば、 Fe_2O_3 ）、ジルコニウム酸化物（ ZrO_2 ）、ケイ素酸化物（ SiO_2 ）、マンガン酸化物（例えば、 MnO ）、アルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）、セリウム酸化物（例えば、 Ce_2O_3 ）、対応する金属の混合酸化物およびこれらの酸化物の混合物）を含んで成る。これらの顔料はX線非晶質または非X線非晶質である。特に好ましいものは TiO_2 に基づいた顔料である。X線非晶質酸化物顔料はX線回折実験において、全くまたは認識可能な程度には晶質構造を示さない金属酸化物または半金属酸化物である。このような顔料はしばしば、例えば、炎中で水素および空気（または純粋な酸素）と金属または半金属ハロゲン化物を反応させることによる、炎色反応により得ることができる。

10

【0053】

化粧品、皮膚科学的または医薬調製物中において、X線非晶質酸化物顔料は増粘剤およびチキソトロピー剤、エマルジョンおよび分散物の安定化のための流動補助剤として、そして担体物質として（例えば、微粉碎粉末の容量を増加するため）使用される。既知の、そして化粧品または皮膚科学的生薬中にしばしば使用されるX線非晶質酸化物顔料は例えば、高純度の酸化ケイ素である。好ましいものは、粒子を非常に均一なディメンションの球形粒子と見なすことができる、 $5\sim 40\text{ nm}$ の範囲の粉末度および $50\sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ （好ましくは、 $150\sim 300\text{ m}^2/\text{g}$ ）の範囲の活性表面積（BET）をもつ高純度のX線非晶質の二酸化ケイ素顔料である。顕微鏡により、二酸化ケイ素顔料は緩い白色粉末として認めることができる。二酸化ケイ素顔料はAerosil^(R)（CAS-No. 7631-85-9）またはCarb-O-Silの名称で市販されている。

20

【0054】

有利なAerosil^(R)等級は例えば、Aerosil^(R) 0X50、Aerosil^(R) 130、Aerosil^(R) 150、Aerosil^(R) 200、Aerosil^(R) 300、Aerosil^(R) 380、Aerosil^(R) MQX 80、Aerosil^(R) MOX 170、Aerosil^(R) COK 84、Aerosil^(R) R 202、Aerosil^(R) R 805、Aerosil^(R) R 812、Aerosil^(R) R 972、Aerosil^(R) R 974、Aerosil^(R) R 976である。

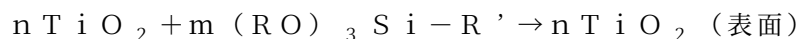
30

【0055】

本発明に従う化粧品または皮膚科学的光遮蔽調製物は0.1～20重量%（有利には0.5～10重量%、極めて特には1～5重量%）のX線非晶質酸化物顔料を含んで成る。

【0056】

本発明に従う非X線非晶質無機顔料は有利には疎水性形態にあり、すなわち撥水性の表面処理をされている。この表面処理はそれ自体既知の方法により、顔料に薄い疎水性の膜を提供することを伴う可能性がある。このような方法は例えば、



[式中、nおよびmは所望に従って使用することができる化学量論的パラメーターであり、RおよびR'は所望の有機基である]

40

に従う反応により疎水性表面層を形成することを伴う。例えば、ドイツ特許第33 14 742号明細書に類似のように調製された疎水性化顔料が有利である。

【0057】

例えば、Degussaから商品名T805として市販されているような TiO_2 顔料を挙げることができる。更に好ましいものは、例えば、これもDegussaから商品名T817として供給されるような $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合酸化物である。

【0058】

最終化粧品または皮膚科学的調製物中の無機顔料、とりわけ疎水性無機微細顔料の総量は有利には、調製物の総重量に基づいて0.1～30重量%、好ましくは0.1～10重量%、特には0.5～6.0重量%の範囲から選択される。

50

【0059】

本発明に従う化粧品および／または皮膚科学的調製物は通常の組成をもつことができ、化粧品および／または皮膚科学的日光遮蔽のため並びに更に皮膚および／または毛髪の処置、手入れおよび／または洗浄のために並びに、装飾化粧品中のメイクアップ製品として使用することができる。従って、本発明に従う調製物はそれらの処方に従って、例えば、皮膚保護クリーム、クレンジング乳液、日焼け止めローション、栄養クリーム、デイクリームもしくはナイトクリーム、等として使用することができる。場合によっては、医薬調製物の基剤として本発明に従う調製物を使用することができ、有利である。とりわけ好ましいものは、皮膚の手入れまたはメイクアップ製品の形態の化粧品および皮膚科学的調製物である。具体的な態様は、クリーム、ゲル剤、ローション、アルコール溶液および水溶液／アルコール溶液、エマルジョンまたはスティック調製物、である。これらの組成物はまた、更なる補助剤および添加剤として、緩和な界面活性剤、共乳化剤、超脂肪添加剤、真珠光沢ワックス、増粘剤 (bodying agents)、増粘剤 (thickeners)、ポリマー、シリコン化合物、脂肪、ワックス、安定剤、生物活性成分、消臭活性成分、フケ抑制剤、フィルム形成剤、膨潤剤、ヒドロトロップ剤、保存剤、忌虫剤、日焼け剤、人工自己日焼け剤 (self-tanning agent) (例えば、ジヒドロキシアセトン)、安定剤、香油、染料、抗微生物剤等を含んで成ることができる。

10

【0060】

使用のためには、本発明に従う化粧品および皮膚科学的調製物は、化粧品として通常の方法で十分量を皮膚および／または毛髪に適用される。

20

【0061】

特に好ましいものは、皮膚および毛髪の保護のための化粧品組成物形態の化粧品および皮膚科学的調製物である。これらは有利には、本発明に従って使用されるUV-A、UV-Bおよび／または広域フィルターの他に、少なくとも1種の無機顔料、好ましくは無機微細顔料を含んで成ることができる。

【0062】

本発明に従う化粧品および皮膚科学的調製物はこのような調製物中に通常使用されるような化粧品補助剤 (例えば、保存剤、殺菌剤、香料、気泡抑制剤、染料、着色作用をもつ顔料、増粘剤、加湿剤および／または保湿剤、脂肪、油、ワックスあるいは化粧品または皮膚科学的調製物のその他の通常の成分 (例えば、アルコール、ポリオール、ポリマー、気泡安定剤、電解質、有機溶媒またはシリコン誘導体) を含んで成ることができる。適当な非イオン性乳化剤または分散剤は、ジポリヒドロキシステアリン酸ポリグリセリル-2 (Delhymuls^(R) PGPH)、ジイソステアリン酸ポリグリセリル-3 (Lameform^(R) TGI)、イソステアリン酸ポリグリセリル-4 (Isolan^(R) GI34)、オレイン酸ポリグリセリル-3、ジイソステアリン酸ジイソステアリルポリグリセリル-3 (Isolan^(R) PDI)、ジステアリン酸メチルグルコースポリグリセリル-3 (Tego Carey^(R) 450)、蜜蝋ポリグリセリル-3 (Cara Bellina^(R))、カプリン酸ポリグリセリル-4 (カプリン酸ポリグリセロール T2010/90)、ポリグリセリル-3セチルエーテル (Chime xane^(R) NL)、ジステアリン酸ポリグリセリル-3 (Cremophor^(R) GS 32)、ステアリン酸ポリグリセリル-2 (Hostacerin^(R) DGMS) およびポリリシンオレイン酸ポリグリセリル (Admul^(R) WOL1403) 並びにそれらの混合物により形成される群である。

30

40

【0063】

各事例で使用することができる、化粧品または皮膚科学的補助剤および担体物質および香料の量は、問題の製品の性状に応じて、簡単な試行錯誤により当業者により容易に決定することができる。

【0064】

抗酸化剤の更なる含有は概括的に好ましい。本発明に従って使用することができる好ましい抗酸化剤は、化粧品および／または皮膚科学的適用に通常のまたは適するすべての抗酸

50

化剤である。

【0065】

抗酸化剤は有利には、非常に少量の許容投与量（例えば $\text{pmol} \sim \mu\text{mol} / \text{kg}$ ）における、アミノ酸（例えばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプロファン）およびそれらの誘導体、イミダゾール（例えばウロカニン酸）およびそれらの誘導体、D, L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシンおよびそれらの誘導体（例えばアンセリン）のようなペプチド、カロテノイド、カロテン（例えば α -カロテン、 β -カロテン、リコペン）およびそれらの誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リボ酸およびその誘導体（例えばジヒドロリボ酸）、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール（例えばチオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミン並びに、それらのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、パルミトイル、オレイル、 γ -リノレイル、コレステリルおよびグリセリルエステル）およびそれらの塩、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、チオジプロピオン酸およびその誘導体（エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩）並びにスルホキシイミン化合物（例えばブチオニン・スルホキシイミン、ホモシステイン・スルホキシイミン、ブチオニン・スルホン、ペンター、ヘキサ-およびヘプタチオニン・スルホキシイミン）、並びに更に、（金属）錯体形成剤（例えば α -ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン）、 α -ヒドロキシ酸（例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸）、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA、EGTAおよびそれらの誘導体、不飽和脂肪酸およびそれらの誘導体（例えば γ -リノレン酸、リノール酸、オレイン酸）、葉酸およびその誘導体、ユビキノールおよびユビキノールおよびそれらの誘導体、ビタミンCおよび誘導体（例えば、パルミチン酸アスコルビル、リン酸アスコルビルMg、酢酸アスコルビル）、トコフェロールおよび誘導体（例えば酢酸ビタミンE）、ビタミンAおよび誘導体（パルミチン酸ビタミンA）、並びにベンゾイン樹脂の安息香酸コニフェリル、ルチン酸およびその誘導体、 α -グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤク酸、ノルジヒドログアヤレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、亜鉛およびその誘導体（例えば ZnO 、 ZnSO_4 ）、セレンおよびその誘導体（例えばセレノメチオニン）、スチルベンおよびそれらの誘導体（例えば酸化スチルベン、トランス-酸化スチルベン）並びに、本発明に従って適切な前記の有効成分の誘導体（塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ペプチド及び脂質）から成る群から選択される。

【0066】

調製物中の前記の抗酸化剤（1種類以上の化合物）の量は好ましくは、調製物の総重量に基づいて、0.001～30重量%、特に好ましくは0.05～20重量%、とりわけ、1～10重量%である。

【0067】

ビタミンEおよび／またはその誘導体が1種もしくは複数の抗酸化剤を表わす場合は、調製物の総重量に基づいて、0.001～10重量%の範囲からそれらそれぞれの濃度を選択することが有利である。

【0068】

ビタミンAまたはビタミンA誘導体、あるいはカロテンまたはそれらの誘導体が1種もしくは複数の抗酸化剤を表わす場合は、調製物の総重量に基づいて、0.001～10重量%の範囲からそれらそれぞれの濃度を選択することが有利である。

【0069】

脂質相は有利には、下記の群の物質から選択することができる、

—鉱油、鉱物ワックス、

—油（例えば、カプリン酸またはカプリル酸のトリグリセリド）および更に天然油（例えば、ヒマシ油）、

10

20

30

40

50

ー脂肪、ワックス並びに他の天然および合成脂肪物質、好ましくは低炭素数のアルコール（例えば、イソプロパノール、プロピレングリコールまたはグリセロール）との脂肪酸のエステル、または低炭素数のアルカン酸との、または脂肪酸との脂肪アルコールのエステル、

ー安息香酸アルキル、

ーシリコーン油（例えば、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサンおよびそれらの混合形態）。

【0070】

本発明の目的のためのエマルション、オレオゲルおよびヒドロ分散物または脂質分散物の油相は有利には、3～30炭素原子の鎖長を有する飽和および／または不飽和の、分枝および／または非分枝アルカンカルボン酸と、3～30炭素原子の鎖長を有する飽和および／または不飽和の、分枝および／または非分枝アルコールとのエステルの群から、芳香族カルボン酸と3～30炭素原子の鎖長を有する飽和および／または不飽和の、分枝および／または非分枝アルコールとのエステルの群から選択される。その場合、これらのエステル油は有利には、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、ステアリン酸n-ブチル、ラウリン酸n-ヘキシル、オレイン酸n-デシル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸イソノニル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸エチルヘキシル、ステアリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルドデシル、オレイン酸オレイル、エルカ酸オレイル、オレイン酸エルシルおよび、これらのエステルの合成、半合成および天然の混合物（例えばジョジョバ油）の群から選択することができる。

【0071】

更に、油相は有利には、分枝および非分枝炭化水素および炭化水素ワックス、シリコーン油、ジアルキルエーテルの群、飽和もしくは不飽和の、分枝もしくは非分枝アルコールおよび脂肪酸トリグリセリド（すなわち8～24、とりわけ12～18炭素原子の鎖長を有する飽和および／または不飽和の、分枝および／または非分枝アルカンカルボン酸のトリグリセロールエステル、の群から選択することができる。脂肪酸トリグリセリドは有利には、例えば合成、半合成および天然油（例えば、オリーブ油、ヒマワリ油、大豆油、落花生油、菜種油、アーモンド油、ヤシ油、ココナツ油、ヤシの芯油等）の群から選択することができる。

【0072】

これらの油およびワックス成分のあらゆる混合物もまた、本発明の目的のために有利に使用することができる。場合によっては、更に、油相の単独脂質成分としてワックス（例えば、パルミチン酸セチル）を使用することも有利であるかも知れない。

【0073】

油相は有利には、イソステアリン酸2-エチルヘキシル、オクチルドデカノール、イソノナン酸イソトリデシル、イソエイコサン、ココア酸2-エチルヘキシル、安息香酸C₁₂₋₁₅-アルキル、カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド、ジカプリリルエーテルの群から選択される。

【0074】

特に有利な混合物は安息香酸C₁₂₋₁₅-アルキルおよびイソステアリン酸2-エチルヘキシルの混合物、安息香酸C₁₂₋₁₅-アルキルおよびイソノナン酸イソトリデシルの混合物、安息香酸C₁₂₋₁₅-アルキル、イソノナン酸2-エチルヘキシルおよびイソノナン酸イソトリデシルの混合物である。

【0075】

1種もしくは複数のシリコーン油の他に、それらの油相成分を更に含有することは好ましいが、油相は有利にはまた、環状または線状シリコーン油を含有するかまたはこれらの油のみから成ることができる。

【0076】

本発明に従って使用することができるシリコーン油としては、シクロメチコン（オクタメ

10

20

30

40

50

チルシクロテトラシロキサン)が有利に使用される。しかし、他のシリコーン油(例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ポリジメチルシロキサン、ポリ(メチルフェニルシロキサン))もまた本発明の目的のために有利に使用することができる。

【0077】

シクロメチコンおよびイソノナン酸イソトリデシルの混合物並びにシクロメチコンおよびイソステアリン酸2-エチルヘキシルの混合物もまた特に有利である。

【0078】

本発明に従う調製物の水相は場合によっては、有利には、アルコール、ジオールまたはポリオール(低級アルキル)およびそれらのエーテル(好ましくは、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセロール、エチレングリコールモノエチルもしくはモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル、モノエチルもしくはモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルもしくはモノエチルエーテルおよび類似製品)並びに更にアルコール(低級アルキル)(例えば、エタノール、1,2-プロパンジオール、グリセロール)およびとりわけ、有利には二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、多糖類およびそれらの誘導体(例えば、ヒアルロン酸、キサンタンゴム、ヒドロキシプロピルメチルセルロース)からなる群から、特に有利には、ポリアクリレート(好ましくは、それぞれの事例において、個別にまたは組み合わせた、いわゆるカーボポール(例えば、カーボポール等級980、981、1382、2984、5984)の群からのポリアクリレートの群から選択することができる1種以上の増粘剤、を含んで成る。

【0079】

化粧品組成物中に使用される原料および有効成分の包括的説明はドイツ特許第199 19 630号明細書に与えられている。

【0080】

本発明に従うインダニリデン化合物が欧州特許第823 418号明細書から知られる化合物に比較して、優れた選択物を表わすことは予知されることが出来なかった。

【0081】

【実施例】

光安定性

実施例により、範疇Aの化合物および範疇Bの化合物および他の標準の市販のUVフィルター(例えば、OMC=メトキシケイ皮酸オクチルまたはBMDM=tert-ブチルメトキシジベンゾイルメタン)との組み合わせ物の間の比較測定値を下表に示す。範疇Bの物質は範疇Aの物質に対して改善を示す。放射線照射は765W/m²の照射強度において(Globalセンサーに基づく)HeraeusからのSunesterにおいて実施した。数値は照射(線量J/cm²)後のUVフィルターの濃度減少百分率を与える。

【0082】

表1 調製実施例1に従う調製物

化合物	A1	A2	B1	B2	B3
72J/cm ²	10%	1%	2%	1%	1%
144J/cm ²	13%	6%	3%	2%	2%

表2 調製実施例12に従う調製物

組み合わせ物	A1	OMC	A2	OMC	B1	OMC	B2	OMC	B3	OMC
72J/cm ²	22%	27%	14%	7%	2%	12%	6%	11%	6%	11%
144J/cm ²	37%	35%	26%	12%	3%	19%	6%	13%	6%	13%

表3 処方に従う調製物

組み合わせ物	対照			実施例12			実施例4			実施例4		
	AまたはBを含まない			OMCを含まない			OMCを含まない			OMCを含まない		
	OMC	BMDM	B3	OMC	B3	BMDM	B3	OMC	BMDM	B3	OMC	BMDM
72J/cm ²	48%	68%	6%	11%	2%	5%	6%	17%	35%			
144J/cm ²	59%	85%	6%	13%	3%	13%	5%	26%	54%			

表1~3中の化合物:

10

20

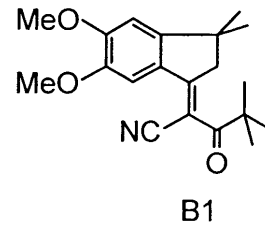
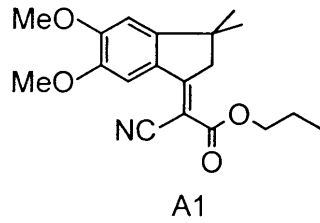
30

40

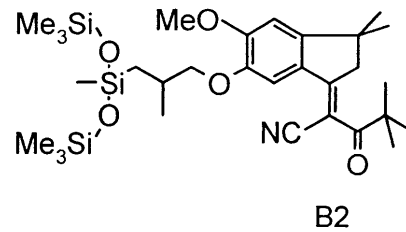
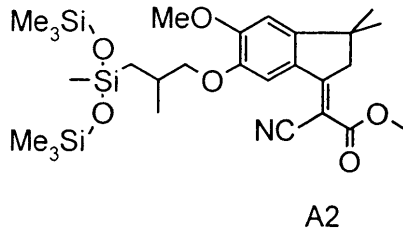
50

【 0 0 8 3 】

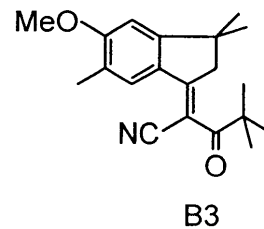
【 化 1 1 】



10



20



【 0 0 8 4 】

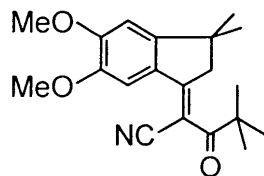
実施例 1

2- (5, 6-ジメトキシ-3, 3-ジメチル-1-インダニリデン) -4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

30

【 0 0 8 5 】

【 化 1 2 】



【 0 0 8 6 】

5, 6-ジメトキシ-3, 3-ジメチル-1-インダノン 44 g (0. 2 モル)、ピバロイルアセトニトリル 25 g (0. 2 モル)、プロピオン酸 32 g および酢酸アンモニウム 17 g をキシレン 80 g 中で混合し、120℃で7時間加熱した。系を室温に冷却し、有機相を洗浄後、キシレンを留去し、残留している粗生成物をメタノール中で再結晶する。収率：理論値の50%； $E^{1/1} = 730$ (□_{max} 373 nm)。

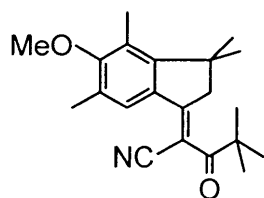
40

実施例 2

2- (5-メトキシ-3, 3, 4, 6-テトラメチル-1-インダニリデン) -4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【 0 0 8 7 】

【 化 1 3 】



【0088】

手順は5-メトキシ-3,3,4,6-テトラメチル-1-インダノンから出発して、実施例1のものに類似していた。収率：理論値の50%； $E^{1/1}$ 588 ($\square_{max}$ 340 nm)。

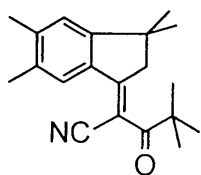
10

実施例3

2-(3,3,5,6-テトラメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0089】

【化14】



20

【0090】

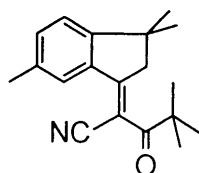
手順は、3,3,5,6-テトラメチル-1-インダノンから出発して、実施例1のものに類似していた。収率：理論値の55%； $E^{1/1}$ 630 ($\square_{max}$ 342 nm)。

実施例4

2-(3,3,6-トリメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0091】

【化15】



30

【0092】

手順は、3,3,6-トリメチル-1-インダノンから出発して、実施例1のものに類似していた。収率：理論値の45%； $E^{1/1}$ 523/505 ($\square_{max}$ 335/316 nm)。

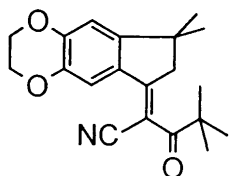
40

実施例5

2-(5,6-エチレンジオキソ-3,3-ジメチル-1-インダニリデン)-4,4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0093】

【化16】



【0094】

手順は、5, 6-エチレンジオキソ-3, 3-ジメチル-1-インダノンから出発して、実施例1のものに類似していた。収率：理論値の55%； $E^{1/1} = 640$ ($\square_{max} 369 \text{ nm}$) .

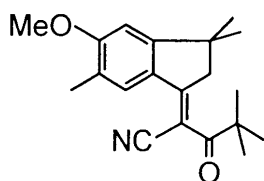
10

実施例6

2-(5-メトキシ-3, 3, 6-トリメチル-1-インダニリデン)-4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0095】

【化17】



20

【0096】

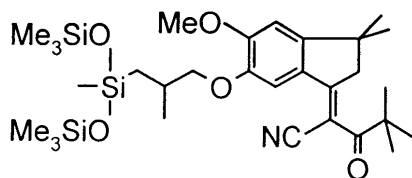
手順は、5-メトキシ-3, 3, 6-トリメチル-1-インダノンから出発して、実施例1のものに類似していた。収率：理論値の60%； $E^{1/1} = 850$ ($\square_{max} 359 \text{ nm}$) .

実施例7

2-[(5-メトキシ-3, 3-ジメチル- (2-メチル-3- (1, 3, 3, 3-テトラメチル-1- (トリメチルシリルオキシ) -ジシロキサニル) -プロピル) -インダニリデン)]-4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0097】

【化18】



30

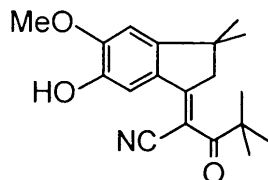
【0098】

a) 2-(5-メトキシ-3, 3-ジメチル-6-ヒドロキシ-1-インダニリデン)-4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

40

【0099】

【化19】



【0100】

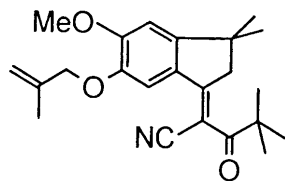
50

5-メトキシ-3, 3-ジメチル-6-ヒドロキシ-1-インダノンを実施例1に従って反応させる。収率：理論値の50%。

b) 2-(5-メトキシ-3, 3-ジメチル-6-(2-メチルプロペニルオキシ)-1-インダニリデン)-4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0101】

【化20】



10

【0102】

a) 項の化合物136g(0.43モル)をN-メチルピロリジノン470gに、炭酸カリウム95gと一緒に添加し、70℃に加熱し、塩化メタリル42g(0.46モル)を30分間にわたりそれに添加する。混合物を更に70℃で3時間加熱し、次に室温に冷却し、生成物を酢酸エチルで抽出する。収率：理論値の45%。

【0103】

b) 項の化合物90g(130ミリモル)、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン29g(130ミリモル)を触媒量のジビニルテトラメチル白金錯体(90gのトルエン中)および窒素雰囲気の下で20時間、80℃に維持する。溶媒を留去後、残留物を球形管(Kugelrohr)上で蒸留すると、黄色油として所望の生成物50g(理論値の70%)を与えた； $E^{1/1} = 400$ ($\square_{max} = 373\text{nm}$)。

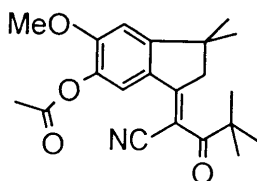
20

実施例8

2-(6-アセトキシ-3, 3-ジメチル-5-メトキシ-1-インダニリデン)-4, 4-ジメチル-3-オキソペンタノニトリル

【0104】

【化21】



30

【0105】

a) 項の化合物54g(0.17モル)を塩化アセチル13g(0.17モル)(N-メチルピロリジノン中)と40℃で5時間にわたり反応させる。収率：理論値の98%； $E^{1/1} = 420/280$ ($\square_{max} = 355/302\text{nm}$)。

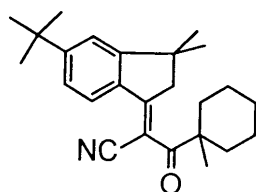
実施例9

2-(3, 3-ジメチル-5-tert-ブチル-1-インダニリデン)-3-(1'-メチルシクロヘキシル)-3-オキソプロピオニトリル

【0106】

【化22】

40



【0107】

3, 3-ジメチル-5-tert-ブチル-1-インダノンを実施例1と同様に3-(1'-メチルシクロヘキシル)-3-オキソプロピオニトリルと反応させる。収率：理論値の40%； $E^{1/1}$ 580 ($\square_{max}$ 355 nm)。

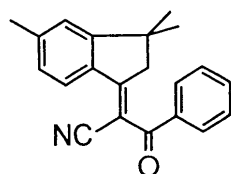
10

実施例10

2-(3, 3, 5-トリメチル-1-インダニリデン)-3-フェニル-3-オキソプロピオニトリル

【0108】

【化23】



20

【0109】

3, 3, 5-トリメチル-1-インダノンを実施例1と同様にベンゾイルアセトニトリルと反応させる。収率：理論値の50%； $E^{1/1}$ 600 ($\square_{max}$ 350 nm)。

調製実施例1

日焼け止めソフトクリーム (O/W)、インビトロSPF3、耐水性

部分	原料	INCI名	重量%
A	CrodafosMCA	リン酸セチル	1.50
	CutinaMD	ステアリン酸グリセリル	2.00
	Copherol1250	酢酸トコフェリル	0.50
	Lanette16	セチルアルコール	1.00
	TegosoftTN	安息香酸C ₁₂₋₁₅ アルキル	24.00
	Prisorine3505	イソステアリン酸	1.00
	式Iに従うUV吸収剤		3.00
B	蒸溜水	水	59.60
	EDETAB液	EDTA四ナトリウム	0.20
	グリセロール、99%	グリセリン	3.00
	フェノキシエタノール	フェノキシエタノール	0.70
	Solbro1M	メチルパラベン	0.20
	Solbro1P	プロピルパラベン	0.10
	CarbopolETD2050	カーボマー	0.20
C	水酸化ナトリウム10%水溶液	水酸化ナトリウム	2.70
D	香油	香料	0.30

30

40

調製法

部分A：約85℃に加熱。

部分B：カーボポールを除く原料を秤量添加する。Ultra Turraxを使用してその中にカーボポールを分散させる。約85℃に加熱する。BをAに添加する。

部分C：即座にA/Bに添加し、次に熱いうちにホモジナイズする (Ultra Turrax)。攪拌しながら、放置冷却する。

50

部分D：添加し、攪拌する。

【0110】

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	3
ブーツスター定格	4
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4
臨界波長 (90%吸収λnm)	385
水処理後のUVフィルター残留率	97%

調製実施例 2

日焼け止めローション (O/W) インビトロSPF 20

部分	原料	INCI名	重量%	
A	CrodafosMCA	リン酸セチル	1.50	10
	CutinaMD	ステアリン酸グリセリル	2.00	
	Copherol1250	酢酸トコフェリル	0.50	
	Lanette16	セチルアルコール	1.00	
	TegosoftTN	安息香酸C ₁₂₋₁₅ アルキル	10.60	
	Prisorine3505	イソステアリン酸	1.00	
	式Iに従うUV吸収剤		2.00	
	Neo HelioPan (R) AV	メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	5.00	
B	蒸溜水	水	55.07	20
	EDETA B液	EDTA四ナトリウム	0.20	
	グリセロール、99%	グリセリン	3.00	
	フェノキシエタノール	フェノキシエタノール	0.70	
	Solbro1M	メチルパラベン	0.20	
	Solbro1P	プロピルパラベン	0.10	
	CarbopolETD2050	カーボマー	0.20	
C	水酸化ナトリウム10%水溶液	水酸化ナトリウム	3.30	30
	Neo HelioPan (R) Hydro, NaOHで中和された15%溶液	フェニルベンズイミダゾール スルホン酸	13.33	
	D 香油	香料	0.30	

製法

部分A：約85℃に加熱。

部分B：カーボポールを除く原料を秤量添加する。Ultra Turraxを使用してその中にカーボポールを分散させる。約85℃に加熱する。BをAに添加する。

部分C：即座にA/Bに添加し、次に熱い間にホモジナイズする (Ultra Turrax)。攪拌しながら、放置冷却する。

部分D：添加し、攪拌する。

【0111】

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	20	40
ブーツスター定格	2	
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4	
臨界波長 (90%吸収λnm)	378	

調製実施例 3

日焼け止め乳剤 (O/W) インビトロSPF 6

部分	原料	INCI名	重量%
A	TeginM	ステアリン酸グリセリル	2.50
	TagatS	PEG-30	
		ステアリン酸グリセリル	1.95
	LanetteO	セテアリルアルコール	2.20
	Copherol1250	酢酸トコフェリル	0.50
	Miglyol8810	ジカプリル酸/カプリン酸	
		ブチレングリコール	12.00
	TegosoftTN	安息香酸C12-15アルキル	8.00
	Phenonip	フェノキシエタノール (および)	
		メチルパラベン (および)	
		ブチルパラベン (および)	
		エチルパラベン (および)	
		プロピルパラベン	0.15
	式Iに従うUV吸収剤		5.00
	B 蒸溜水	水	43.90
	EDETA BD	EDTA二ナトリウム	0.10
	1, 2-プロピレングリコール	プロピレングリコール	2.00
	Phenonip	フェノキシエタノール (および)	
		メチルパラベン (および)	
		ブチルパラベン (および)	
		エチルパラベン (および)	
		プロピルパラベン	0.30
	C 蒸溜水	水	19.00
	Carbopol2050	カーボマー	
	0.40		
	NaOH10%	水酸化ナトリウム	1.70
	D 香油	香料	0.30

10

20

製法

部分A：80～85℃に加熱。

部分B：80～85℃に加熱し、攪拌しながら部分Bを部分Aに添加する。部分C：カーボポールを水中に分散し、攪拌しながらNaOHで中和する。攪拌しながら約60℃で部分Cを添加する。室温に放置冷却する。

部分D：添加し、攪拌する。

【0112】

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	6
ブーツスター定格	4
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4
臨界波長 (90%吸収λnm)	385

調製実施例 4

日焼け止めローション (O/W) インビトロSPF21

30

40

部分	原料	INCI名	重量%	
A	TeginM	ステアリン酸グリセリル	2.50	10
	TagatS	PEG-30		
		ステアリン酸グリセリル	1.95	
	LanetteO	セテアリルアルコール	2.20	
	Copherol1250	酢酸トコフェリル	0.50	
	Miglyol8810	ジカプリル酸/カプリン酸		
		ブチレングリコール	12.00	
	TegosoftTN	安息香酸C12-15アルキル	8.00	
	Phenonip	フェノキシエタノール (および)		
		メチルパラベン (および)		
		ブチルパラベン (および)		
		エチルパラベン (および)		
		プロピルパラベン	0.20	
	式Iに従うUV吸収剤		2.00	
	Neo Heliopan (R) AV	メトキシケイ皮酸		
B		エチルヘキシル	5.00	20
	Neo Heliopan (R) 357	ブチルメトキシジベンゾイル		
		メタン	1.00	
	蒸溜水	水	39.35	
	EDETA BD	EDTA二ナトリウム	0.10	
	1,2-プロピレングリコール	プロピレングリコール	2.00	
	Phenonip	フェノキシエタノール (および)		
		メチルパラベン (および)		
		ブチルパラベン (および)		
		エチルパラベン (および)		
		プロピルパラベン	0.30	
	ビタミンC	アスコルビン酸	0.10	
	C 蒸溜水	水	20.00	
	Carbopol2050	カーボマー	0.40	
C	NaOH10%濃度	水酸化ナトリウム	1.70	30
	D 香油	香料	0.30	

製法

部分A：80～85℃に加熱。

部分B：80～85℃に加熱し、攪拌しながら部分Bを部分Aに添加する。部分C：カーボポールを水中に分散し、攪拌しながらNaOHで中和する。攪拌しながら約60℃で部分Cを添加する。室温に放置冷却する。

部分D：添加し、攪拌する。

【0113】

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	21	40
ブーツスター定格	3	
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4	
臨界波長 (90%吸収λnm)	379	

調製実施例 5

日焼け止めローション (O/W) インビトロSPF11

部分	原料	INCI名	重量%
A	EumulginVL75	ラウリルグルコシド（および） ジポリヒドロキシステアリン酸 ポリグリセリル-2（および） グリセリン	3.00
	TegosoftTN	安息香酸C12-15アルキル	20.00
	Copherol1250	酢酸トコフェリル	0.50
	式Iに従うUV吸収剤		3.00
	香油	香料	0.20
	Neo Helio pan (R)	オクトクリレン	5.00
	303		
	Carbopol2984	カーボマー	0.35
	PemulenTR-1	アクリレート／アクリル酸C10-30 アルキル・クロスポリマー	0.15
	B	蒸溜水	水
EDETA BD		EDTA二ナトリウム	0.10
グリセロール、99%		グリセリン	5.00
フェノキシエタノール		フェノキシエタノール	0.70
Solbro1M		メチルパラベン	0.20
Solbro1P		プロピルパラベン	0.10
C		NaOH10%濃度	水酸化ナトリウム

10

20

製法

部分A：式Iに従うUV吸収剤を油または液体UVフィルターに溶解する（約70℃に加熱することにより）。約30℃に放置冷却し、カーボポールおよびPemulenを除く残りの成分を添加し、室温で混合する（約5分間攪拌）。CarbopolおよびPemulenを添加攪拌する。

部分B：加熱しながらフェノキシエタノール中にSolbro1を溶解する。水およびグリセロールと混合し、攪拌しながら部分Aに添加する。約60分間攪拌する。

部分C：A／Bに添加し、Ultra Turraxを使用してホモジナイズする。

【0114】

30

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	11
ブーツスター定格	4
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4
臨界波長 (90%吸収λnm)	382

調製実施例 6

日焼け止めクリーム (W/O) インビトロSPF4、耐水性

部分	原料	INCI名	重量%
A	Dehymuls PGPH	ジポリヒドロキシステアリン酸 ポリグリセリル-2	5.00
	Copherol 1250	酢酸トコフェリル	0.50
	Permulin 3220	オゾケライト	0.50
	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	0.50
	Tegosoft TN	安息香酸C12-15アルキル	25.00
	式Iに従うUV吸収剤		5.00
B	蒸溜水	水	57.90
	EDTABD	EDTA二ナトリウム	0.10
	グリセロール、99%	グリセリン	4.00
	フェノキシエタノール	フェノキシエタノール	0.70
	Solbro1M	メチルパラベン	0.20
	Solbro1P	プロピルパラベン	0.10
	硫酸マグネシウム	硫酸マグネシウム	0.50

製法

部分A：約85℃に加熱。

部分B：約85℃に加熱（酸化亜鉛を含まず、Ultra Turraxを使用して酸化亜鉛をその中に分散する）。BをAに添加する。攪拌しながら放置冷却し、次にホモジナイズする。

【0115】

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	4
ブーツスター定格	4
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4
臨界波長 (90%吸収λnm)	384
水処理後のUVフィルター残留率	95%

調製実施例7

日焼け止めソフトクリーム (W/O) インビトロSPF40

部分	原料	INCI名	重量%
A	Dehymuls PGPH	ジポリヒドロキシステアリン酸 ポリグリセリル-2	5.00
	Copherol 1250	酢酸トコフェリル	0.50
	Permulin 3220	オゾケライト	0.50
	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	0.50
	Tegosoft TN	安息香酸C12-15アルキル	10.00
	式Iに従うUV吸収剤		2.00
	Neo Helio pan (R) 303	オクトクリレン	5.00
	Neo Helio pan (R) MBC	4-メチルベンジリデン カンファー	3.00
	酸化亜鉛中性H&R	酸化亜鉛	5.00
	水	水	62.90
B	EDTA BD	EDTA二ナトリウム	0.10
	グリセロール、99%	グリセリン	4.00
	フェノキシエタノール	フェノキシエタノール	0.70
	Solbro1M	メチルパラベン	0.20
	Solbro1P	プロピルパラベン	0.10
	硫酸マグネシウム	硫酸マグネシウム	0.50
C	香油	香料	0.20

製法

部分A：約85℃に加熱。

部分B：約85℃に加熱（酸化亜鉛を含まず、Ultra Turraxを使用して酸化亜鉛をその中に分散する）。BをAに添加する。攪拌しながら放置冷却する。

部分C：添加し、次にホモジナイズする。

【0116】

インビトロSPF (Labsphere紫外線透過率分析装置)	40
ブーツスター定格	3
ブロードスペクトル定格 (Diffey)	4
臨界波長 (90%吸収λnm)	379

調製実施例8

日焼け止め乳剤 (W/O)

部分	原料	INCI名	重量%
A	Dehymuls PGPH	ジポリヒドロキシステアリン酸	
		ポリグリセリル-2	3.00
	蜜蝋8100	蜜蝋	1.00
	Monomuls 90-0-18	オレイン酸グリセリル	1.00
	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	1.00
	Cetiol SN	イソノナン酸セテアリル	5.00
	Cetiol OE	ジカプリリルエーテル	5.00
	Tegosoft TN	安息香酸C12-15アルキル	4.00
	Copherol 1250	酢酸トコフェリル	0.50
	SolbroLP	プロピルパラベン	0.10
	Neo Helio pan (R) OS	サリチル酸エチルヘキシル	5.00
	Neo Helio pan (R) AV	メトキシケイ皮酸 エチルヘキシル	7.50
	式Iに従うUV吸収剤		1.50
B	蒸溜水	水	44.10
	Trilon BD	EDTA二ナトリウム	0.10
	グリセロール、99%	グリセリン	5.00
	SolbroLM	メチルパラベン	0.20
	フェノキシエタノール	フェノキシエタノール	0.70
	Neo Helio pan (R)	フェニルジベンズイミダゾール	
	AP、NaOHで中和された 10%溶液	テトラスルホン酸二ナトリウム	15.00
C	香油	香料	0.30
	ビスアボロール	ビスアボロール	0.10

製法

部分A：約85℃に加熱。

部分B：約85℃に加熱。BをAに添加する。攪拌しながら放置冷却する。

部分C：添加し、次にホモジナイズする。

【0117】

調製実施例9

UV遮蔽を含むデイケアクリーム

10

20

30

40

部分	原料	INCI名	重量%
A	Emul gade PL 68 / 50	セテアリルグリコシド (および)	
		セテアリルアルコール	4.50
		Cet iol PGL	
		ヘキシルデカノール (および)	
		ラウリン酸ヘキシルデシル	8.00
		Myr i to l 331	
		ココグリセリド	8.00
		Cop her o l 1250	
		酢酸トコフェリル	0.50
		Neo Hel i o pan	
B	蒸溜水	p-メトキシケイ皮酸イソアミル	2.00
		(R) E 1000	
		式Iに従うUV吸収剤	2.00
		グリセロール	
		グリセリン	45.40
		Phenonip	
		フェノキシエタノール (および)	
		メチルパラベン (および)	
		ブチルパラベン (および)	
		エチルパラベン (および)	
C	蒸溜水	プロピルパラベン	0.50
		水	25.00
		Carbopol ETD 2050	
		カーボマー	0.20
		NaOH、10%濃度	
		水酸化ナトリウム	0.60
		香油	
		香料	0.30

10

20

製法

部分A：約80℃に加熱。

部分B：約80℃に加熱。攪拌しながら部分Aに添加する。

部分C：水中にCarbopolを分散し、水酸化ナトリウム溶液で中和する。部分A／Bに約55℃で添加する。

部分D：室温で添加し、ホモジナイズする。

【0118】

調製実施例10

日焼け止めスプレー

30

部分	原料	INCI名	重量%
A	脱ミネラル水	水	69.50
	グリセロール、99%	グリセリン	4.00
	1, 3-ブチレングリコール	ブチレングリコール	5.00
	D-パンテノール	パンテノール	0.50
	Lara CareA-200	ガラクトアラビナン	0.25
B	Baysilone油M10	ジメチコン	1.00
	EdetaBD	EDTA二ナトリウム	0.10
	Copherol1250	酢酸トコフェリル	0.50
	Cetiol OE	ジカプリリルエーテル	3.00
	Neo Helio pan (R) HMS	ホモサレート	5.00
	Neo Helio pan (R) AV	メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	6.00
	Neo Helio pan (R) 357	ブチルメトキシジベンゾイルメタン	1.00
	式Iに従うUV吸収剤		2.00
	アルファ-ビスアポロール 天然H&R	ビスアポロール	0.10
	PemulrenTR-2	アクリレート/アクリル酸 C10-30アルキル クロスポリマー	0.25
C	フェノキシエタノール	フェノキシエタノール	0.70
	Solbro1M	メチルパラベン	0.20
	Solbro1P	プロピルパラベン	0.10
D	NaOH、10%濃度	水酸化ナトリウム	0.60
E	香油	香料	0.20

10

20

製法

部分A：Lara CareA-200を攪拌しながら部分Aの他の成分中に溶解する。
 部分B：すべての原料（Pemulrenを除く）を秤量添加し、晶質物質を加熱しながら溶解する。その中にPemulrenを分散する。部分Aに部分Bを添加し、次に1分間ホモジナイズする。部分C+Dを添加し、Ultra Turraxを使用して1～2分間再度ホモジナイズする。

30

【0119】

調製実施例11

日焼け止めヒドロ分散物ゲル（バルサム）

部分	原料	INCI名	重量%	
A	蒸溜水	水	74.90	
	Carbopol 1342	アクリレート／アクリル酸 C10-30アルキル クロスポリマー	1.00	
	トリエタノールアミン	トリエタノールアミン	1.20	
B	Neo Heliopan (R) Hydro、TEAで 中和された30%溶液	フェニルベンズイミダゾール スルホン酸	10.00	
C	Neo Heliopan (R) AV	メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	3.00	10
	式Iに従うUV吸収剤		2.00	
	ミリスチン酸イソプロピル	ミリスチン酸イソプロピル	4.00	
	Baysilone油PK20	フェニルトリメチコン	3.00	
	Phenonip	フェノキシエタノール (および) メチルパラベン (および) ブチルパラベン (および) エチルパラベン (および) プロピルパラベン	0.50	
	香油	香料	0.30	20
	Bisabolol天然H&R	ビスアボロール	0.10	

製法

部分A：カーボポールを水中に分散し、水酸化ナトリウム溶液で中和する。

部分B：部分Aに攪拌しながら添加する。

部分C：暖めながら（最高40℃）部分Cの他の原料中に晶質成分を溶解し、部分A／Bに添加する。十分に攪拌し、次にホモジナイズする（Homozenta）。

調製実施例12

UVフィルターを含む毛髪コンディショナー

部分	原料	INCI名	重量%	
A	Emulgade 1000NI	セテアリルアルコール (および) セテアレス-20	2.00	30
	Lanette 16	セチルアルコール	1.00	
	Neo Heliopan (R) AV	メトキシケイ皮酸 2-エチルヘキシル	3.00	
	式Iに従うUV吸収剤		1.00	
B	蒸溜水	水	91.70	
	Edeta BD	EDTA二ナトリウム	0.10	
	Phenonip	フェノキシエタノール (および) メチルパラベン (および) ブチルパラベン (および) エチルパラベン (および) プロピルパラベン	0.40	40
	Dehyquart A-CA	塩化セトリモニウム	0.20	
	NaOH、1%濃度	水酸化ナトリウム	0.30	
C	香油	香料	0.30	

製法

部分A：80℃に加熱する。

部分B：80℃に加熱する。部分Aに攪拌しながら添加する。

部分C：40℃で添加し、室温に冷却する。

【0120】

調製実施例 13

日焼け止めローション (O/W)

部分	原料	INCI名	重量%	
A	TeginM	ステアリン酸グリセリル	2.50	10
	TagatS	PEG-30ステアリン酸		
		グリセリル	1.95	
	LanetteO	セテアリルアルコール	2.20	
	HallbriteTQ	ナフタリン酸		
		ジエチルヘキシル	7.00	
	CetiolB	アジピン酸ジブチル	5.00	
	TegosoftTN	安息香酸C12-15アルキル	4.00	
	MyritolPC	ジカプリル酸/ジカプリン酸		
		プロピレングリコール	4.00	
	Phenonip	フェノキシエタノール (および)		
		メチルパラベン (および)		
		ブチルパラベン (および)		
		エチルパラベン (および)		
		プロピルパラベン	0.15	
	式Iに従うUV吸収剤		2.00	
	Neo Heliopan	メトキシケイ皮酸		20
	(R) AV	エチルヘキシル	5.00	
B	蒸溜水	水	42.80	
	1,2-プロピレングリコール	プロピレングリコール	2.00	
	Phenonip	フェノキシエタノール (および)		
		メチルパラベン (および)		
		ブチルパラベン (および)		
		エチルパラベン (および)		
		プロピルパラベン	0.30	
C	蒸溜水	水	19.00	30
	Carbopol2050	カーボマー	0.40	
	NaOH、10%濃度	水酸化ナトリウム	1.70	

製法

部分A：80～85℃に加熱する。

部分B：80～85℃に加熱し、攪拌しながら部分Bを部分Aに添加する。

部分C：Carbopolを水中に分散し、攪拌しながらNaOHで中和する。

約60℃で攪拌しながら部分Cを添加する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 K 3/00 (2006.01) C 0 9 K 3/00 1 0 4 Z

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(74)代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(72)発明者 コフ, オスカル

ドイツ 3 7 0 7 9 ゲティンゲン・リサボンシュトラッセ 3 6

(72)発明者 デイルク, エーリヒ

ドイツ 3 7 6 0 3 ホルツミンデン・マイエルンベルク 1 0

(72)発明者 ラングナー, ローラント

ドイツ 3 7 6 3 9 ベベルン・ヤーンシュトラッセ 9

(72)発明者 ジヨンコツク, ウィリアム

ドイツ 3 7 6 7 1 ヘクスター・リヒャルト・アルンツ・シュトラッセ 1 6

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 国際公開第 0 0 / 0 1 4 1 7 2 (WO, A 1)

特開平 1 0 - 0 7 7 2 2 0 (JP, A)

特開平 0 8 - 2 0 1 9 7 2 (JP, A)

米国特許第 0 3 1 2 5 5 8 0 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 255/00

A61K 8/00

C07D 319/00

C07F 7/00

C09K 3/00

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)