

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成30年6月21日(2018.6.21)

【公表番号】特表2017-519068(P2017-519068A)

【公表日】平成29年7月13日(2017.7.13)

【年通号数】公開・登録公報2017-026

【出願番号】特願2016-568971(P2016-568971)

【国際特許分類】

C 0 8 G 77/26 (2006.01)

A 6 1 K 8/898 (2006.01)

A 6 1 Q 17/04 (2006.01)

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 77/26

A 6 1 K 8/898

A 6 1 Q 17/04

C 0 7 F 7/18 C S P L

【手続補正書】

【提出日】平成30年5月11日(2018.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

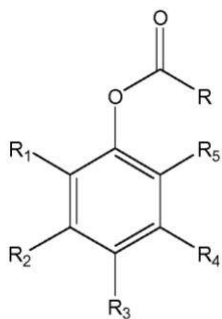
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機ケイ素の進行性光保護ポリマーを調製するためのプロセスであって、アルコール/水の混合物中の式(I)のモノマーと式(IV)の化合物との反応を含み、前記式(I)のモノマーが、

【化1】

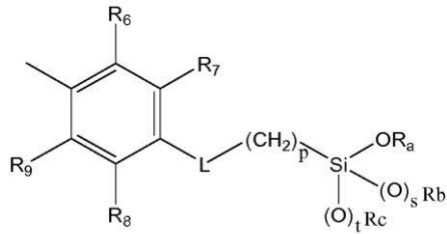


(I)

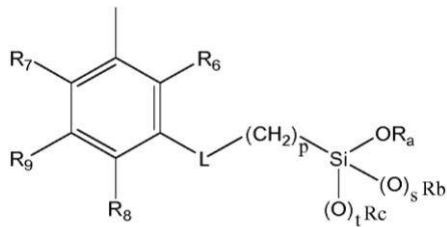
であり、式中、

Rが、(i)、(ii)、及び(iii)：

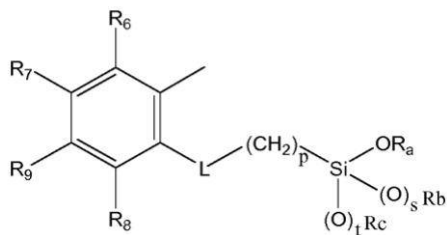
【化 2】



(i)



(ii)



(iii)

からなる群から選択され、

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 は、 R_1 及び R_5 のうちの少なくとも1つがHであるならば R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、及び R_5 のうちの少なくとも1つはHではないという条件で、H、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル、($C_3 \sim C_6$)シクロアルキル、 OR_{10} 、 NH_2 、 NHR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOH$ 、 $COOR_{14}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{15}$ 、 $CONR_{16}R_{17}$ 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR_{18} 、及び $SO_2NR_{19}R_{20}$ からなる群から独立に選択され、

R_6 、 R_7 、 R_8 、及び R_9 が、水素、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル、($C_3 \sim C_6$)シクロアルキル、 OR'_{11} 、 NH_2 、 NHR'_{21} 及び $NR'_{31}R'_{41}$ から独立に選択され、

R_{10} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{11} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{12} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{13} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、又は R_{12} 及び R_{13} は、それらが結合される窒素原子と一緒にピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R_{14} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{15} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{16} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアル

キルであり、

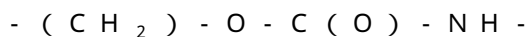
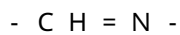
R_{17} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、又は R_{16} 及び R_{17} は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R_{18} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R_{19} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R_{20} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、又は R_{19} 及び R_{20} は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

L が、



から選択されるリンカーであり、

R_a が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R_b が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R_c が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R'_1 が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R'_2 が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R'_3 が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R'_4 が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、又は R'_3 及び R'_4 は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

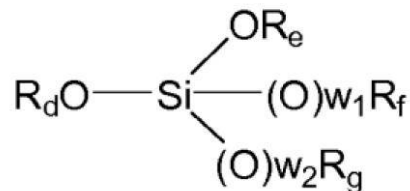
p が、2、3、及び4から選択される整数であり、

s が、0及び1から選択される整数であり、

t が、0及び1から選択される整数であり、

前記式 (IV) の化合物が、

【化3】



(IV)

であり、式中、

R_d が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキルであり、

R_e 、 R_f 、及び R_g が、独立に直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

w_1 及び w_2 が、独立に0又は1である、

上記プロセス。

【請求項 2】

アンモニア、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、モノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、及びトリアルカノールアミンからなる群から選択される窒素含有塩基性化合物の存在によってさらに特徴づけられ、アルキル基とアルカノール基との両方が 1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖若しくは分岐鎖である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記アルカノール / 水の混合物がエタノール / 水の混合物である、請求項 1 又は 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

マイクロ又はナノ粒子の形態を呈することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセスによって得ることができる有機ケイ素の進行性光保護ポリマー。

【請求項 5】

ヒト又は動物の生体を UV 放射から保護するための化粧用又は皮膚用組成物の調製における請求項 4 に記載の有機ケイ素の進行性光保護ポリマーの使用。

【請求項 6】

UV 吸収剤の光化学的前駆体としての請求項 4 に記載の光保護ポリマーの使用。

【請求項 7】

太陽への暴露時間及び太陽放射度に応じた進行性の UV 保護によって特徴づけられる、ヒト又は動物の生体に塗布される化粧用又は皮膚用組成物の調製における請求項 4 に記載の光保護ポリマーの使用。

【請求項 8】

ヒト又は動物の生体を UV 放射から保護するために使用するための請求項 4 に記載の光保護ポリマー。

【請求項 9】

請求項 4 に記載の有機ケイ素の進行性光保護ポリマーを含む化粧用又は皮膚用組成物又はそれらの混合物。

【請求項 10】

前記ポリマーの含量が前記組成物の総重量に基づき $0.01\% \sim 40$ 重量%の範囲であることを特徴とする請求項 9 に記載の化粧用又は皮膚用組成物。

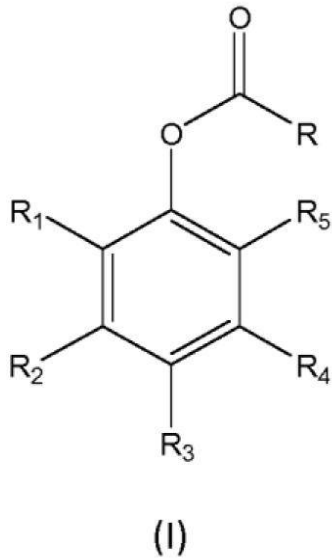
【請求項 11】

アボベンゾン、2 - エチルヘキシル - p - メトキシシナメート、オキシベンゾン、オクチルジメチル p - アミノ安息香酸、ジオキシベンゾン、エチル - 4 - [ビス(ヒドロキシプロピル)]アミノベンゾエート、2 - エチルヘキシル - 2 - シアン - 3 , 3 - ジフェニルアクリレート、サリチル酸 2 - エチルヘキシル、グリセリル p - アミノベンゾエート、サリチル酸 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキシル、アントラニル酸メチル、p - ジメチルアミノ安息香酸、2 - エチルヘキシル p - ジメチルアミノベンゾエート、2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸、2 - p - ジメチルアミノフェニル - 5 - スルホニウムベンゾオキサゾン酸、スリソベンゾン、ヘキシル 2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - ヒドロキシベンゾイル) ベンゾエート、2 - (4 - メチルベンジリデン) - カンファ、及び 4 - イソプロピルジベンゾイルメタンから選択される日焼け止め化合物をさらに含む、請求項 9 又は 10 に記載の化粧用又は皮膚用組成物。

【請求項 12】

式 (I) のモノマーであって、

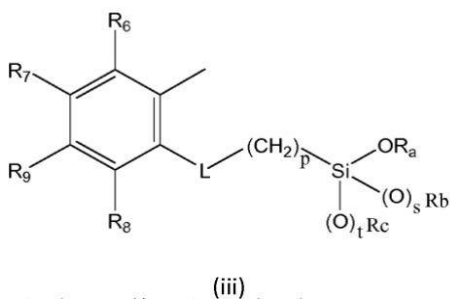
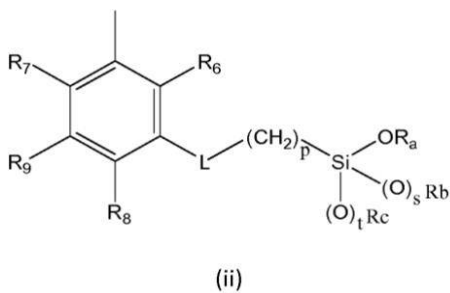
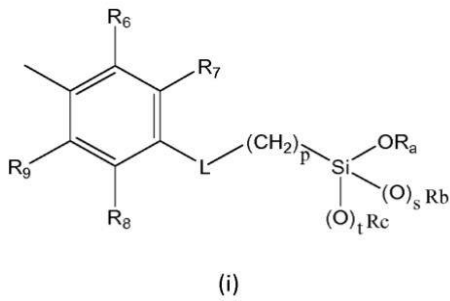
【化4】



式中、

Rが、(i)、(ii)、及び(iii)：

【化5】



からなる群から選択され、

R₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、R₁及びR₅のうちの少なくとも1つがHであるならばR₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅のうちの少なくとも1つはHではないという条件で、H、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル、(C₃~C₆)シクロアルキ

ル、 OR_{10} 、 NH_2 、 NHR_{11} 、 $NR_{12}R_{13}$ 、 $COOH$ 、 $COOR_{14}$ 、 $CONH_2$ 、 $CONHR_{15}$ 、 $CONR_{16}R_{17}$ 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR_{18} 、及び $SO_2NR_{19}R_{20}$ からなる群から独立に選択され、

R_6 、 R_7 、 R_8 、及び R_9 が、水素、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル、($C_3 \sim C_6$)シクロアルキル、 OR'_1 、 NH_2 、 NHR'_2 及び $NR'_3R'_4$ から独立に選択され、

R_{10} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{11} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{12} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{13} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、又は R_{12} 及び R_{13} は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R_{14} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{15} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{16} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

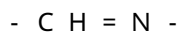
R_{17} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、又は R_{16} 及び R_{17} は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R_{18} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{19} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R_{20} が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、又は R_{19} 及び R_{20} は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

Lが、



から選択されるリンカーであり、

R_a が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル、直鎖若しくは分岐鎖($C_2 \sim C_6$)アルケニル、($C_3 \sim C_6$)シクロアルキル又はフェニルであり、

R_b が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル、直鎖若しくは分岐鎖($C_2 \sim C_6$)アルケニル、($C_3 \sim C_6$)シクロアルキル又はフェニルであり、

R_c が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル、直鎖若しくは分岐鎖($C_2 \sim C_6$)アルケニル、($C_3 \sim C_6$)シクロアルキル又はフェニルであり、

R'_1 が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R'_2 が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R'_3 が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、

R'_4 が、直鎖若しくは分岐鎖($C_1 \sim C_6$)アルキル又は($C_3 \sim C_6$)シクロアルキルであり、又は R'_3 及び R'_4 は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

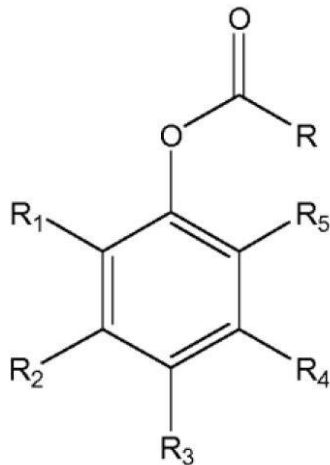
p が、2、3、及び4から選択される整数であり、
 s が、0及び1から選択される整数であり、
 t が、0及び1から選択される整数である、

上記式 (I) のモノマー、又はそれらのエナンチオマーの形態、又は化粧用として若しくは皮膚用として許容可能な塩。

【請求項13】

L が基 - CH = N - のときの上記に記載の式 (I) のモノマーを調製するためのプロセスであって、式 (II) の化合物と式 (III) の化合物の反応を含み、前記式 (II) の化合物が、

【化6】



(II)

であり、式中、

R₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、R₁及びR₅のうちの少なくとも1つがHであるならばR₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅のうちの少なくとも1つはHではないという条件で、H、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル、(C₃~C₆)シクロアルキル、OR₁₀、NH₂、NHR₁₁、NR₁₂R₁₃、COOH、COOR₁₄、CONH₂、CONHR₁₅、CONR₁₆R₁₇、SO₂NH₂、SO₂NHR₁₈、及びSO₂NR₁₉R₂₀からなる群から独立に選択され、

R₁₀が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₁が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₂が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₃が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、又はR₁₂及びR₁₃は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ペリリジン、又はモルホリン環を形成し、

R₁₄が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₅が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₆が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₇が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、又はR₁₆及びR₁₇は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロ

リジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

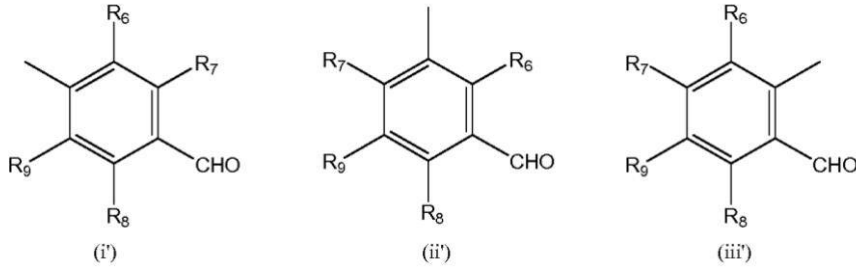
R_{18} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R_{19} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、

R_{20} が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル又は ($C_3 \sim C_6$) シクロアルキルであり、又は R_{19} 及び R_{20} は、それらが結合される窒素原子と一緒にあってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、並びに

R' が、(i')、(ii')、及び (iii') :

【化7】

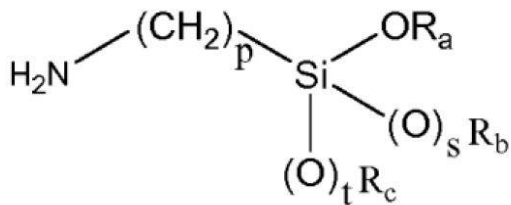


から選択され、式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、及び R_9 が、水素、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル、 OR'_1 、 NH_2 、 NHR'_2 及び $NR'_3R'_4$ から独立に選択され、

前記式 (III) の化合物が、

【化8】



(III)

であり、式中、

R_a が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R_b が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R_c が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

p が、2、3、及び4から選択される整数であり、

s が、0及び1から選択される整数であり、

t が、0及び1から選択される整数である、

上記プロセス。

【請求項14】

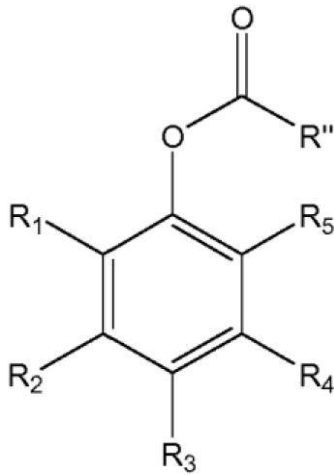
L が $-CH_2-O-C(O)-NH-$ のときの上記に記載の式 (I) のモノマーを調製するためのプロセスであって、

a) 還元剤の存在下で式 (V) の化合物を生成する上記に記載の式 (II) の化合物の

還元反応と、

b) 上記に記載の式 (V) の化合物と式 (VI) の化合物の反応と、
を含み、前記式 (V) の化合物が、

【化 9】



(V)

であり、式中、

R₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅は、R₁及びR₅のうちの少なくとも1つがHであるならばR₁、R₂、R₃、R₄、及びR₅のうちの少なくとも1つはHではないという条件で、H、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル、(C₃~C₆)シクロアルキル、OR₁₀、NH₂、NHR₁₁、NR₁₂R₁₃、COOH、COOR₁₄、CONH₂、CONHR₁₅、CONR₁₆R₁₇、SO₂NH₂、SO₂NHR₁₈、及びSO₂NR₁₉R₂₀からなる群から独立に選択され、

R₁₀が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₁が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₂が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₃が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、又はR₁₂及びR₁₃は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R₁₄が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₅が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₆が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₁₇が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、又はR₁₆及びR₁₇は、それらが結合される窒素原子と一緒になってピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R₁₈が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

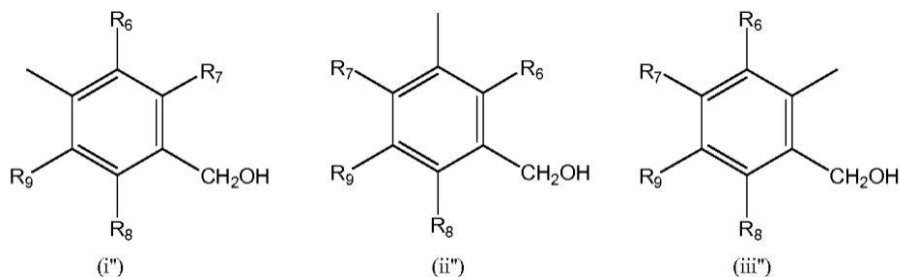
R₁₉が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアルキルであり、

R₂₀が、直鎖若しくは分岐鎖(C₁~C₆)アルキル又は(C₃~C₆)シクロアル

キルであり、又は R_{19} 及び R_{20} は、それらが結合される窒素原子と一緒にピロリジン、ピペリジン、又はモルホリン環を形成し、

R'' が、(I'')、(ii'')、及び (iii'') :

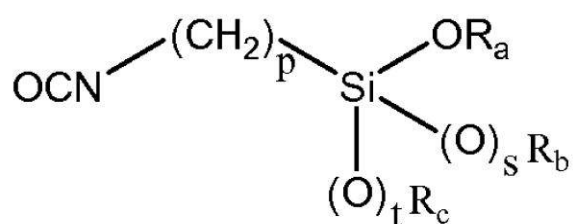
【化10】



から選択され、

前記式 (VI) の化合物が、

【化11】



(VI)

であり、式中、

R_a が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R_b が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

R_c が、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_1 \sim C_6$) アルキル、直鎖若しくは分岐鎖 ($C_2 \sim C_6$) アルケニル、($C_3 \sim C_6$) シクロアルキル又はフェニルであり、

p が、2、3、及び4から選択される整数であり、

s が、0及び1から選択される整数であり、

t が、0及び1から選択される整数である、

上記プロセス。