(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
A61K 7/42

(45) 공고일자 2003년01월24일
(11) 등록번호 10-0363507
(24) 등록일자 2002년11월21일

(21) 출원번호 10-1996-0704595
(22) 출원일자 1996년08월22일
번역문제출일자 1996년08월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1995/00501
(86) 국제출원일자 1995년02월11일
(81) 지정국 국내특허 : 기네 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남 중국 체코 에스토니아 그루지야 라이베리아 리투아니아 라트비아 멕시코 슬로베니아 트리니다드토바고 우즈베키스탄 AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 짐바브웨
EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 아르메니아 몰도바 타지키스탄
EP 유럽특허 : 핀랜드
OA OAPI특허 : 코트디브와르

(65) 공개번호 특1997-0701035
(43) 공개일자 1997년03월17일
(87) 국제공개번호 WO 1995/22959
(87) 국제공개일자 1995년08월31일

(30) 우선권주장 9403451.9 1994년02월23일 영국(GB)

(73) 특허권자 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141
(72) 발명자 딤러 발터
독일 데-79415 바트 벨링겐-헤르틴 임 룸펠 10
프랑크하우저 페터
스위스 체하-4107 에팅겐 하우프트슈트라쎄 65
루터 헬므트
독일 데-79639 그렌짜흐-비흘렌 튈링거벡 30아
(74) 대리인 이병호

심사관 : 이영완

(54) 화장품용조성물

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 신규한 물리적 형태의 UV 흡수제 및 특히 사람 피부를 보호하는 데 유용한 일광 차단용 조성물(sunscreen composition)에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

<2> 지표면에 도달하는 자외선(UV radiation)에 장기간 노출되는 경우, 홍반 또는 광 피부병을 형성시킬 뿐만 아니라 피부암의 발생율을 증가시키거나 피부 노화를 촉진시킬 수 있는 것으로 오랫 동안 공지되어 왔다.

<3> 자외선에 반작용하도록 함으로써 피부에 대한 바람직하지 않은 영향을 억제시키는 물질을 포함하는 각종 일광 차단용 제형이 제안되어 왔다.

<4> 일광 차단용 제형, 특히 가용성 유기 UV 흡수제 및 불용성 미세화된 무기 화합물, 특히 산화아연 및 이산화티탄에서의 UV 보호제로서 사용하기 위한 다수의 화합물들이 제안되어 왔다.

<5> 가용성 유기 UV 흡수제의 일광 차단용 제형에서의 용도에 관하여, 가용성 유기 UV 흡수제는 일광 차단용 제형에서의 SPF(일광 보호 인자)의 면에서 UV 보호제로서의 이의 유효성이 상업적인 목적으로 흔히 너무 낮고, 이의 가용성으로 인하여 알레르기성 잠재성이 비교적 높게 나타나며, 고유한 광화학적 불안정성으로 인하여 보호 효과의 지속성이 종종 너무 낮다는 단점이 있다.

<6> 불용성 무기 화합물[예: 산화아연 및 이산화티탄]의 비중(specific weight)이 높으면 이들을 함유하는 제형의 안정성이 저하된다. 또한, 이러한 무기 화합물은 광의 영향하에 독성 라디칼을 발생시키는 것으로 제안되어 왔다[참조: "Redox Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis"; Serpone et al., Electrochemistry in Colloids and Dispersions, Editors Mackay and Texter, VCH Publishers Inc., New

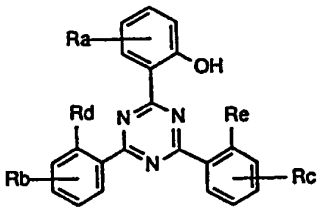
York 1992].

발명의 상세한 설명

<7> 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제가 일광 차단용 제형에 사용되는 경우, 우수한 UV 보호성을 제공하며 공지된 무기 UV 흡수제를 함유하는 상응하는 일광 차단용 제형보다 SPF 등급이 높은 것으로 밝혀졌다. 후자의 UV 흡수제와 달리, 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제는 광의 영향하에 사람 피부에 손상을 주거나 이를 민감할 수 있는 라디칼을 발생시키는 경향을 나타내지 않는다. 또한, 일광 차단용 제형에서의 이의 불용성으로 인하여, 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제는 피부에 침투되지 않기 때문에 이들이 피부에 대한 어떠한 바람직하지 않은 알레르기성 영향 또는 민감화 영향도 발생시킬 수 없다.

<8> 따라서, 본 발명은 한 가지 양태로서 화학식 30의 o-하이드록시페닐-s-트리아진을 제외한, 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제를 함유하는 약제학적 조성물 또는 화장품용 조성물에 사용하기에 특히 적합한 물질의 조성물을 제공한다.

<9> [화학식 30]



<11> 위의 화학식 30에서,

<12> R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이고,

<13> R_d 및 R_e는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18}알콕시이며, 단 R_d 및 R_e 중의 하나는 항상 C_1-C_{18}알콕시이며,

<14> R_b, R_c, R_d 및 R_e가 각각 C_1-C_{18}알콕시인 경우, R_a는 할로겐, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이다.

<15> 바람직하게는, 불용성 유기 UV 흡수제의 평균 입자 크기는 0.02 내지 2μ, 보다 바람직하게는 0.05 내지 1.5μ , 특히 0.1 내지 1.0μ 이다.

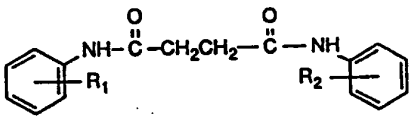
<16> 불용성 유기 UV 흡수제는 통상적인 방법, 예를 들면, 조악한 입자 형태의 불용성 유기 UV 흡수제를 적합한 연마 조제의 존재하에 공지된 연마 장치[예: 제트 밀, 볼 밀, 진동 밀 또는 햄머 밀(hammer mill), 바람직하게는 고속 교반 밀 또는 충격 밀, 특히 회전 볼 밀, 진동 밀, 튜브 밀 또는 로드 밀(rod mill)]를 사용하여 연마시키는 통상적인 방법으로 목적하는 입자 크기 형태로 전환시킬 수 있다.

<17> 바람직하게는, 연마 공정은 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제를 기준으로 하여, 연마 조제[예: 알킬화 비닐피롤리돈 중합체, 비닐피롤리돈-비닐아세테이트 공중합체, 아실글루타메이트, 아크릴레이트-3급-옥틸프로펜아미드 공중합체, 디톨릴에테르 설폰산-포름알데히드 축합물, 카보머(Carbomer), 비이온성 전 구체를 함유하는 지방산 에스테르의 시판되는 혼합물(예: 트리스티릴페놀 에톡실레이트 또는 특히 인지질)] 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15중량%의 존재하에 수행된다.

<18> 본 발명에 사용하기에 바람직한 불용성 UV 흡수제는 옥살아닐리드, 트리아진, 트리아졸, 비닐 그룹 함유 아미드 또는 신남산 아미드 그룹의 흡수제들을 포함한다.

<19> 옥살아닐리드 UV 흡수제의 한 가지 바람직한 그룹은 다음 화학식 1의 화합물이다:

<20> [화학식 1]

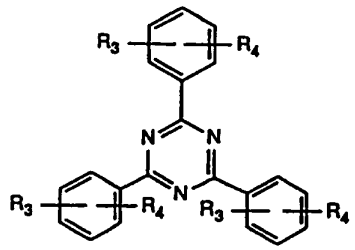


<22> 위의 화학식 1에서,

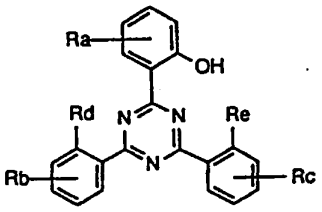
<23> R_1 및 R_2는 독립적으로 C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시이다.

<24> 트리아진 UV 흡수제의 한 가지 바람직한 그룹은 화학식 2의 화합물이며, 단화학식 30의 o-하이드록시페닐-s-트리아진은 제외된다.

<25> [화학식 2]



<27> 화학식 30



<29> 위의 화학식 2 및 화학식 30에서,

<30> R_3 및 R_4는 독립적으로 수소, 하이드록시 또는 C_1-C_5알콕시, 바람직하게는 수소, 하이드록시 또는 메톡시이고,

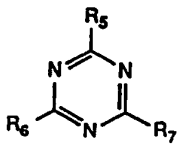
<31> R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이며,

<32> R_d 및 R_e는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18}알콕시이고, 단 R_d 및 R_e 중의 하나는 항상 C_1-C_{18}알콕시이며, R_b, R_c, R_d 및 R_e가 각각 C_1-C_{18}알콕시인 경우, R_a는 할로겐, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이다.

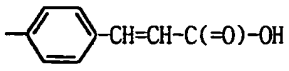
<33> 트리아진 UV 흡수제의 두 번째 바람직한 그룹은 화학식 3의 화합물이다.

<34> [화학식 3]

<35> 위의 화학식 3에서,



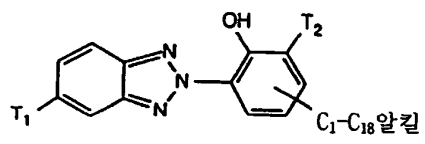
<37> R_5, R_6 및 R_7은 독립적으로, H, OH, C_1-C_{18}알콕시, NH_2, NH-R_8 또는 N(R_8)$_2$[여기서, R_8은 C_1-C_{18}알킬이다], OR_8[여기서, R_8은 앞에서 정의한 바와 같다], 페닐, 페녹시 또는 아닐리노[여기서, 각각의 페닐 잔기는 치환되지 않거나 OH, C_1-C_{18} 알킬, C $_1$-C_{18} 알콕시, C_5-C_8 사이클로알킬, 메틸리덴캄포르 그룹, 그룹 -(CH=CH)$_n$ C(=O)-OR_8(여기서, n은 0 또는 1이고, R_8은 위에서 정의한 바와 같다) 또는 그룹



<38> 또는 상응하는 알칼리 금속, 암모늄, 모노-, 디- 또는 트리-C_1-C_4알킬암모늄, 모노-, 디- 또는 트리-C_2-C_4알칸올암모늄염 또는 이의 C_1-C_{18}알킬 에스테르로부터 선택되는 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환된다]이다.

<39> 트리아졸 UV 흡수제의 한 가지 바람직한 그룹은 화학식 4의 화합물이다:

<40> [화학식 4]



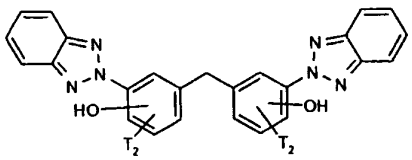
<42> 위의 화학식 4에서,

<43> T_1은 C_1-C_{18}알킬, 또는 바람직하게는 수소이고,

<44> T_2는 치환되지 않거나 페닐 그룹에 의해 치환된 C_1-C_{18}알킬이다.

<45> 트리아졸 UV 흡수제의 추가의 바람직한 그룹은 화학식 5의 화합물이다.

<46> [화학식 5]



<48> 위의 화학식 5에서,

<49> T_2는 위에서 정의한 바와 같다.

<50> 비닐 그룹 함유 아미드 UV 흡수제의 바람직한 그룹은 화학식 6의 화합물이다.

<51> [화학식 6]

$$R_9-(Y)_n-C(=O)-C(R_{10})=C(R_{11})-N(R_{12})(R_{13})$$

<53> 위의 화학식 6에서,

<54> R_9는 C_1-C_{18}알킬, 바람직하게는 C_1-C_5알킬 또는 페닐[여기서, 페닐은 치환되지 않거나 OH, C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시 또는 그룹 -C(=O)-OR $_8$(여기서, R_8은 위에서 정의한 바와 같다)로부터 선택된 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환된다]이고,

<55> R_{10} 및 R_{11}은 동일하거나 상이하며, 각각 C_1-C_{18}알킬, 바람직하게는 C_1-C_5알킬 또는 수소이고,

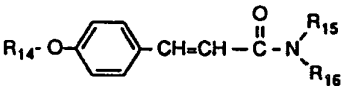
<56> R_{12} 및 R_{13}은 동일하거나 상이하며, 각각 C_1-C_{18}알킬, 바람직하게는 C_1-C_5알킬 또는 수소이고,

<57> Y는 N또는 O이며,

<58> n은 0 또는 1이다.

<59> 신남산 아미드 UV 흡수제의 바람직한 그룹은 화학식 7의 화합물이다:

<60> [화학식 7]



<62> 위의 화학식 7에서,

<63> R_{14}는 하이드록시 또는 O-C_1-C_4알킬, 바람직하게는 메톡시 또는 에톡시이고,

<64> R_{15}는 수소 또는 C_1-C_4알킬, 바람직하게는 메틸 또는 에틸이며,

<65> R_{16}은 -$(CONH)_n$-페닐[여기서, n은 0 또는 1이며, 페닐은 치환되지 않거나 OH, C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시 또는 그룹 -C(=O)-OR_8(여기서, R_8은 위에서 정의한 바와 같다)로부터 선택된 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환된다]이며, 바람직하게는 페닐 그룹, 4-메톡시페닐 그룹 또는 페닐아미노카보닐 그룹이다.

<66> 화학식 1 내지 화학식 7의 화합물에서, C_1-C_{18}알킬 그룹은 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 3급 부틸, n-아밀, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, n-데실, n-운데실, n-도데실, 테트라데실, 헥시데실 또는 옥타데실일 수 있다.

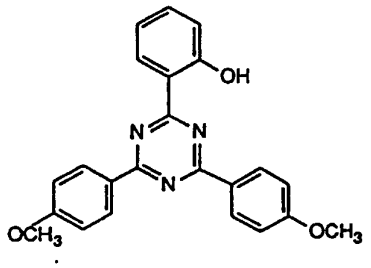
<67> C_1-C_{18}알콕시 그룹은 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, n-헥속시, n-헵톡시, n-옥톡시, 이소옥톡시, n-논옥시, n-데콕시, n-운데콕시, n-도데콕시, 테트라데콕시, 헥사데콕시 또는 옥타데콕시를 포함하며, 메톡시 및 에톡시가 바람직하다.

<68> C_5-C_8사이클로알킬은 사이클로펜틸, 사이클로헥실 및 사이클로옥틸을 포함한다.

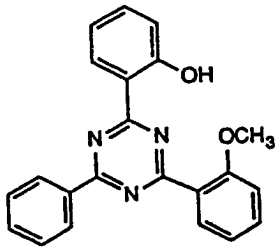
<69> 화학식 1의 한 가지 특히 바람직한 화합물은 N-(2-에톡시페닐)-N'-(2-에틸페닐)-에탄디아미드이다.

<70> 화학식 2의 바람직한 화합물은 화학식 8 내지 화학식 23의 화합물, 및 2,4,6-트리스(디이소부틸-4'-아미노벤즈알말로네이트)-s-트리아진 및 2,4-비스(디이소부틸-4-아미노벤즈알말로네이트)-6-(4'-아미노벤질리덴캄포르)-s-트리아진이다.

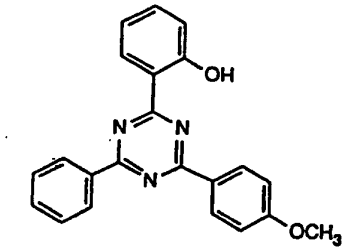
<71> [화학식 8]



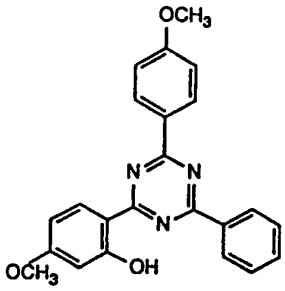
<73> [화학식 9]



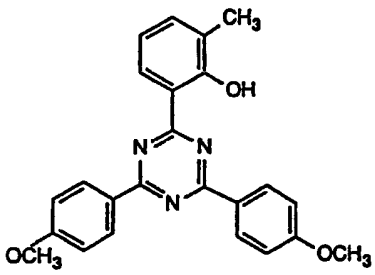
<75> [화학식 10]



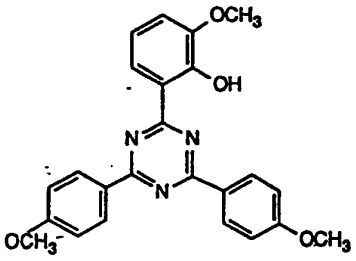
<77> [화학식 11]



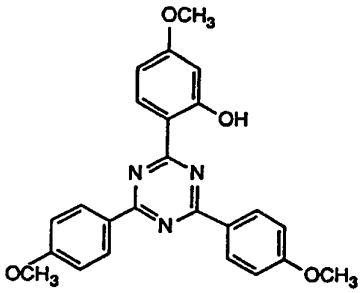
<79> [화학식 12]



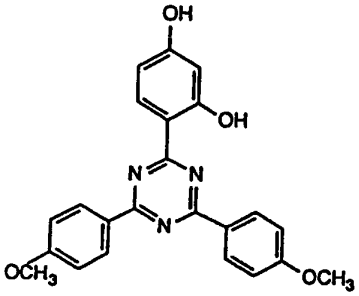
<81> [화학식 13]



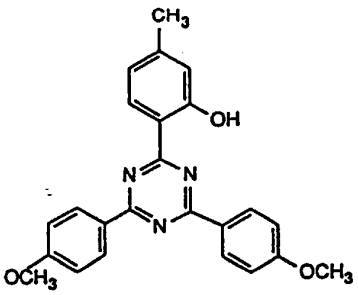
<83> [화학식 14]



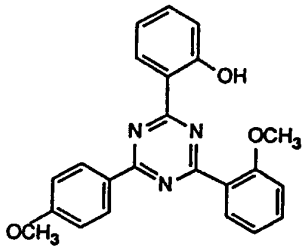
<85> [화학식 15]



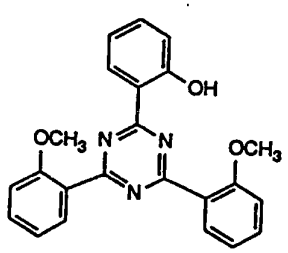
<87> [화학식 15]



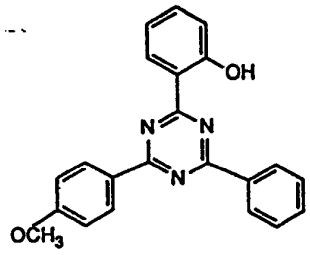
<89> [화학식 17]



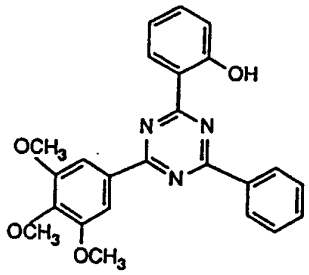
<91> [화학식 18]



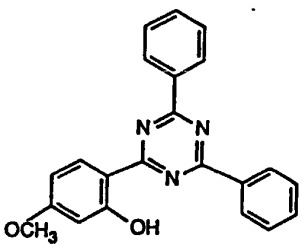
<93> [화학식 19]



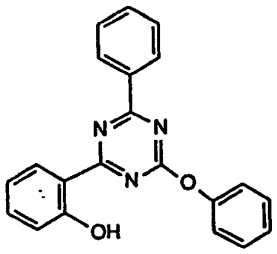
<95> [화학식 20]



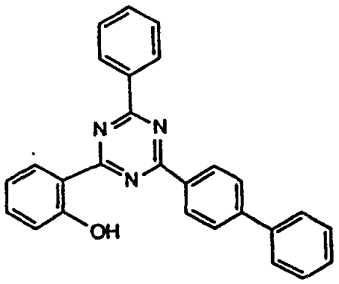
<97> [화학식 21]



<99> [화학식 22]

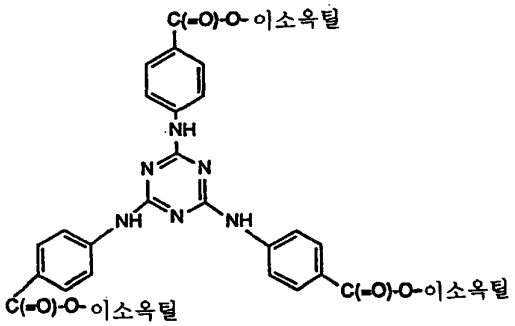


<101> [화학식 23]



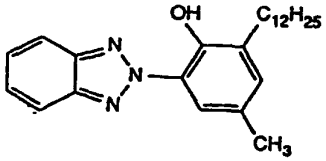
<103> 화학식 3의 바람직한 화합물은 화학식 24의 화합물이다:

<104> [화학식 24]

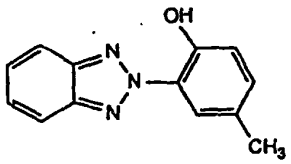


<106> 화학식 4의 바람직한 화합물은 화학식 25 내지 27의 화합물이다:

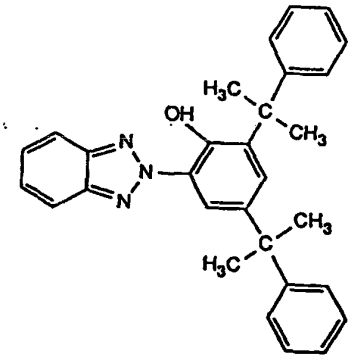
<107> [화학식 25]



<109> [화학식 26]

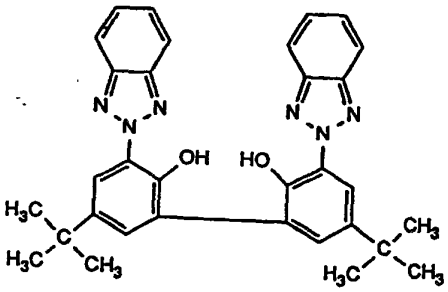


<111> [화학식 27]



<113> 화학식 5의 바람직한 화합물은 화학식 28의 화합물이다:

<114> [화학식 28]



<116> 화학식 6의 바람직한 화합물의 구체적인 예는 4-옥틸아미노-3-펜텐-2-온, 에틸-3-옥틸아미노-2-부테노에이트, 3-옥틸아미노-1-페닐-2-부텐-1-온 및 3-도데실아미노-1-페닐-2-부텐-1-온을 포함한다.

<117> 화학식 1 내지 화학식 7의 화합물은 공지되어 있으며 공지된 방법으로 제조할 수 있다.

<118> 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제는 자외선으로부터 사람 피부를 보호하기 위한 화장품용 조성물에 통상적으로 사용되는 하나 이상의 UV 흡수제와 함께 사용할 수 있다.

<119> 본 발명의 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제의 제조시에 바람직한 연마 조제로서 사용되는 인지질은 천연물 또는 합성물일 수 있다. 천연 발생 인지질은 포유류 간 조직, 달걀 노른자, 대두 등과 같은 천연 공급원으로부터 수득할 수 있는 포스파티딜 콜린, 포스파티딜 세린, 포스파티딜 이노시톨, 포스파티딜 에탄올아민, 디포스파티딜 글리세롤 및 스핀고미엘린을 포함한다. 합성 인지질은 평지씨 오일과 같은 천연 오일로부터 제조할 수 있다. 오일은 수소화되고, 선택적으로 에스테르화되며 포스포릴화되어 특정한 포스파티데이트 또는 이들의 혼합물을 형성할 수 있다.

<120> 위에서 언급한 바와 같이, 본 발명의 조성물은 일광 차단용 제형에 사용하기에 특히 적합하다.

<121> 따라서, 본 발명은, 또한 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제의 전체 조성물을 기준으로 하여, 0.1 내지 15중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%의 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제(a)와 화장품학적으로 허용되는 담체를 포함하는 일광 차단용 조성물을 제공한다.

<122> 본 발명의 일광 차단용 조성물은 통상적인 방법으로, 예를 들면, 두 가지 물질들을 함께 단순하게 교반함으로써 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제와 담체 성분을 물리적으로 블렌딩하여 제조할 수 있다. 바람직한 과정에서, 조악한 불용성 유기 UV 흡수제, 연마 조제, 바람직하게는 인지질 및 분쇄물(milling body)의 혼합물을, 조악한 불용성 유기 UV 흡수제가 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제의 제조에 관하여 위에서 언급한 바와 같은 미세화된 형태로 전환될 때까지 연마시킨다. 분쇄물[예: 석영 모래 또는 유리볼]을 여과하여 제거한 후, 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제 및 연마 조제 성분으로 이루어진 여액을 화장품학적으로 혼화성인 담체와 블렌딩할 수 있다.

<123> 본 발명의 일광 차단용 조성물은 유중수(water-in oil) 유액 또는 수중유(oil-in water) 유액, 오일 또는 오일-알콜 로션, 이온성 또는 비이온성 양친매성 지질의 소포성 분산액, 겔, 고형 스틱(solid stick) 또는 에어로졸 제형으로서 제형화될 수 있다.

<124> 유중수 유액 또는 수중유 유액으로서 제형화되는 경우, 화장품학적으로 허용되는 담체는 각각, 담체의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 오일 상 5 내지 50중량% 유화제, 5 내지 20중량% 및 물 30내지 90중량%를 포함한다.

<125> 오일 상은 화장품용 제형에 통상적으로 사용되는 특정한 오일, 예를 들면, 하나 이상의 탄화수소 오일, 왁스, 천연 오일, 실리콘 오일, 지방산 에스테르 또는 지방 알콜을 포함할 수 있다. 바람직한 모

노올 또는 폴리올은 에탄올, 이소프로판올, 프로필렌 글리콜, 헥실렌 글리콜, 글리세린 및 소르비톨이다.

<126> 유화제는 또한 화장품용 제형에 통상적으로 사용되는 특정한 유화제, 예를 들면, 하나 이상의 천연 오일 유도체의 에톡실화 에스테르[예: 수소화 피마자유의 폴리에톡실화 에스테르], 실리콘 오일 유화제[예: 실리콘 폴리올], 임의로 에톡실화된 지방산 비누, 에톡실화된 지방 알콜, 임의로 에톡실화된 소르비탄 에스테르, 에톡실화된 지방산 또는 에톡실화된 글리세리드를 포함할 수 있다.

<127> 본 발명의 일광 차단용 조성물은 또한 일광 차단용 조성물에서 유용한 기능을 수행하는 것으로 공지되어 있는 추가의 성분들을 포함할 수 있다. 이러한 추가 성분들의 예는, 예를 들면, 피부 연화제, 피부 조습제, 피부 탄닝 촉진제(skin tanning accelerator), 유액 안정화제, 증점제(예: 크산탄), 보습제(예: 글리세린), 막 형성제, 방부제, 방향제 및 착색제를 포함한다.

<128> 본 발명의 일광 차단용 조성물은 일광의 유해한 영향으로부터 사람을 우수하게 보호하면서 사람 피부를 안전하게 탄닝시킨다. 또한, 본 발명의 일광 차단용 조성물은 피부 방수 효과를 갖는다.

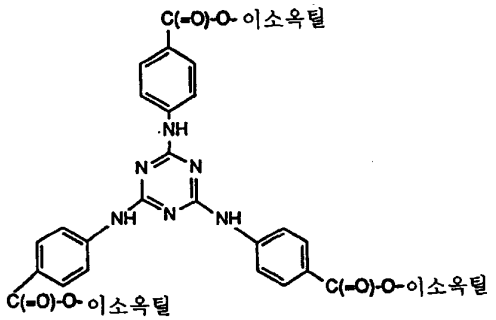
<129> 다음의 실시예는 본 발명을 추가로 설명할 것이다.

<130> [실시예]

<131> 실시예 1:

<132> 화학식 24의 2,4,6-트리아닐리노-p-(카보-2'-에틸헥실-1'-옥시)-1,3,5-트리 아진 12.8g, 시판되는 인지질[포스폴리폰(Phospholipon)?] 12.8g, 물 135g 및 3mm 직경의 유리 비드(glass bead) 130ml를 적합한 교반기를 사용하여 내마모성 용기속에서 300rpm하에 8시간 동안 분쇄시킨다. 생성된 현탁액을 흡인 여과하여 연마 비드로부터 분리시킨다. 이렇게 하여 수득된 연마된 물질의 평균 입자 크기 직경은 0.96μ이고, 입자 크기 범위는 0.4 내지 1.7μ이다.

<133> 화학식 24



<135> 실시예 2:

<136> 실시예 1에서 수득한 현탁액을 사용하여 조성이 다음과 같은 크림(cream)을 제조한다:

<137> 상 A

아빌(Abil) WE 09(폴리실록산-알킬렌-폴리에테르 공중합체)	5.00%
파라핀	8.00%
유화제(C_{12}/C_{14}-지방산-2-에틸헥실 에스테르)	5.00%
마이크로왁스 7694	4.00%
실시예 1로부터의 현탁액	30.00%
프로필하이드록시 벤조에이트	0.10%
산화방지제	0.03%
상 B	
글리세롤	3.00%
메틸하이드록시 벤조에이트	0.20%
상 C	
물	35.82%
염화나트륨	0.80%
상 D	
카톤(Kathon) CG(안정화제)	0.05%
	100.00%

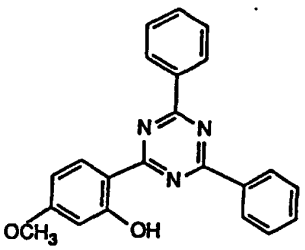
<140> 상 A를 제조하고 70℃로 가열한다. 70℃로 가열된 상 B 및 상 C를 12,000rpm하에 작동하는 고속 교반기를 사용하여 혼합물을 교반하면서 서서히 가한다. 이렇게 하여 제조된 유액을 40℃로 냉각시키고, 60rpm하에 작동하는 저속 교반기를 사용하여 교반하면서 상 D를 가한다. 유액을 25℃로 추가로 냉각시키고, 3 롤 밀을 사용하여 재균질화시킨다.

<141> 균질화된 유액의 일광 차단 인자는 DIN 67501에 따라 측정하는 경우에 2.4이다.

<142> 실시예 3

<143> 화학식 21의 UV 흡수제 12.8g, 시판되는 인지질(포스폴리폰 90?) 12.8g, 물 135g 및 연마용 모래 130ml를 내마모성 용기 속에서 적합한 교반기를 사용하여 900rpm하에 3시간 동안 연마시킨다. 생성된 현탁액을 흡인 여과하여 연마용 모래를 분리시킨다. 이렇게 하여 제조된 연마된 물질의 평균 입자 크기 직경은 0.8μ이고 입자 크기 범위는 0.3 내지 1.1μ이다.

<144> [화학식 21]



<146> 화학식 24 및 화학식 21에 대한 SPF 값을 DIN 67501에 따라 측정한다. 화학식 24 및 화학식 21의 화합물을 동일한 입자 크기 특성을 갖도록 먼저 미분시키고, 3중량%의 농도에서 표준 유중수 유액 속에 혼입시킨다. 비교할 목적으로, 동일한 조건하에 이산화티탄을 평가한다. 수득된 결과를 다음에 나타내었다:

UV 보호제	SPF 값
이산화티탄	2.3
화학식 24의 화합물	2.4
화학식 21의 화합물	2.5

<148> 이러한 결과는, 본 발명에 따르는 유액이 TiO_2와 관련된 잠재 독성 위험 없이 TiO_2를 사용하여 수득된 것보다 SPF 값이 높음을 나타낸다.

<149> 실시예 4:

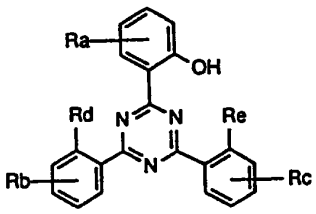
<150> 2,2'-메틸렌-비스-[6-(2H-벤조트리아졸)-2-일)]-4-(1,1,3,3-테트라메틸 부틸)-페놀 25g, 루비스콜(Luviskol) VA 64? 5g, 물 75g 및 지르코늄 비드 50ml를 내마모성 용기 속에서 적합한 교반기를 사용하여 900rpm하에 60시간 동안 연마시킨다. 생성된 현탁액을 흡인 여과하여 연마용 비드로부터 분리시킨다. 이렇게 하여 수득된 연마된 물질의 평균 입자 크기 직경은 0.15μ이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학식 30의 o-하이드록시페닐-s-트리아진을 제외한, 평균 입자 크기가 0.02 내지 2.0μ이며 옥살아닐리드, 트리아진, 트리아졸, 비닐 그룹 함유 아미드 또는 신남산 아미드 그룹인 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제로 이루어진, 화장품용 조성물에 사용하기에 적합한 물질의 조성물.

화학식 30



위의 화학식 30에서,

R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이고,

R_d 및 R_e는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18}알콕시이며, 단 R_d 및 R_e 중의 하나는 항상 C_1-C_{18}알콕시이며,

R_b, R_c, R_d 및 R_e가 각각 C_1-C_{18}알콕시인 경우, R_a는 할로겐, C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18}알콕시이다.

청구항 2

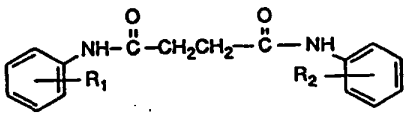
제1항에 있어서, 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제가, 조악한 입상 형태의 불용성 유기 UV 흡수제

를 연마 조제의 존재하에 연마 장치 속에서 불용성 유기 UV 흡수제가 미세화된 형태로 전환될 때까지 연마시킴으로써 제조되는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 1의 옥살아닐리드인 조성물.

화학식 1



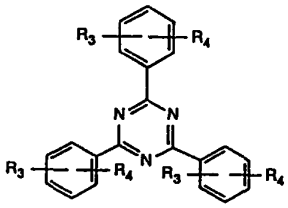
위의 화학식 1에서,

R_1 및 R_2는 독립적으로 C_1-C_{18}알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시이다.

청구항 4

제1항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 2의 트리아진인 조성물.

화학식 2



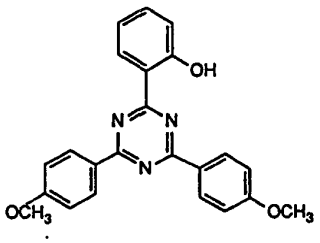
위의 화학식 2에서,

R_3 및 R_4는 독립적으로 수소, 하이드록시 또는 C_1-C_5알콕시이다.

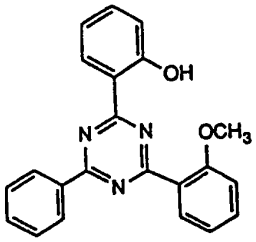
청구항 5

제4항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 8 내지 23을 갖거나,2,4,6-트리스(디이소부틸-4'-아미노벤즈알말로네이트)-s-트리아진 또는 2,4-비스(디이소부틸-4-아미노벤즈알말로네이트)-6-(4'-아미노벤질리덴캄포르)-s-트리아진인 조성물.

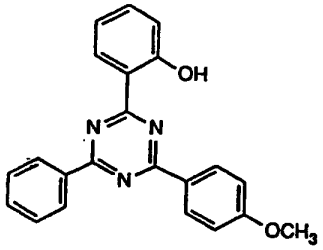
화학식 8



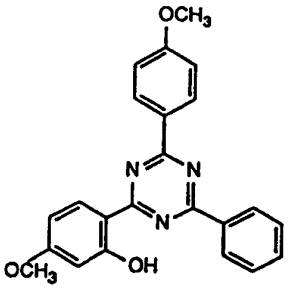
화학식 9



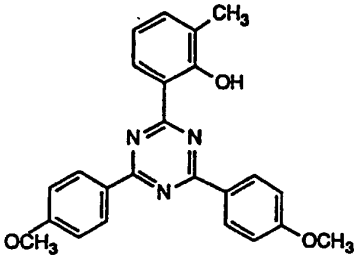
화학식 10



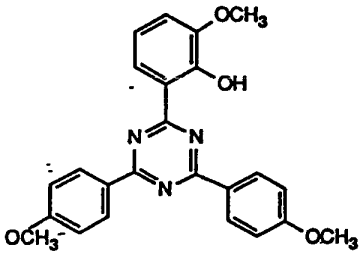
화학식 11



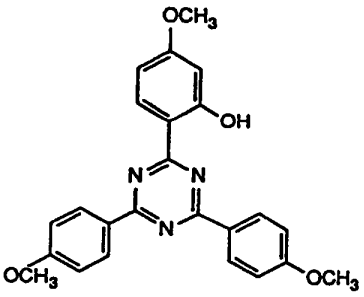
화학식 12



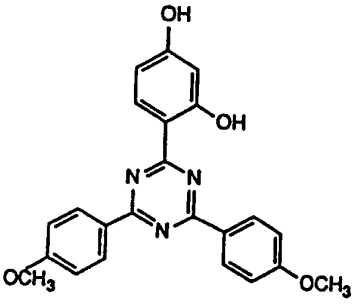
화학식 13



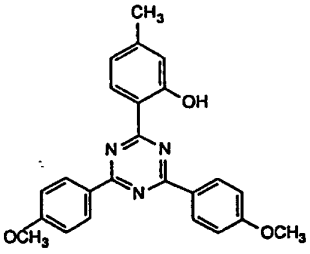
화학식 14



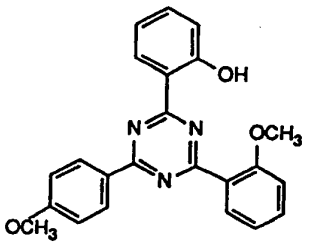
화학식 15



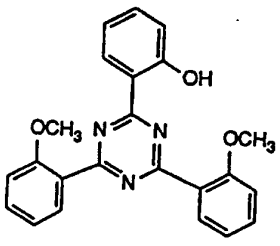
화학식 16



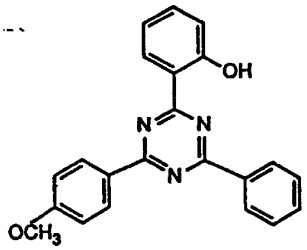
화학식 17



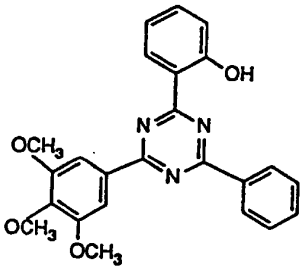
화학식 18



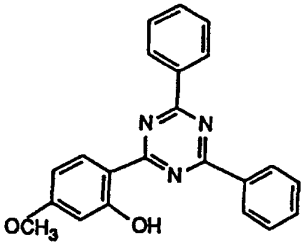
화학식 19



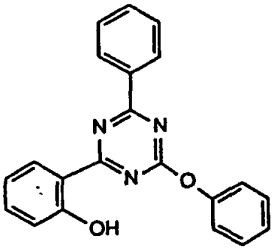
화학식 20



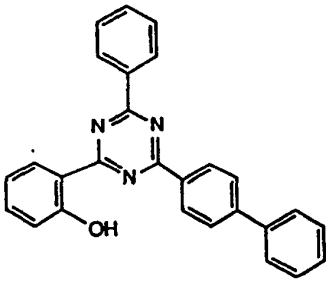
화학식 21



화학식 22



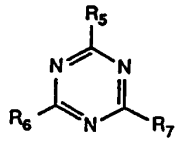
화학식 23



청구항 6

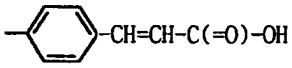
제1항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 3의 트리아진인 조성물.

화학식 3



위의 화학식 3에서,

R_5, R_6 및 R_7은 독립적으로 H, OH, C_1-C_{18}알콕시, NH_2, NH-R_8 또는 $N(R_8)_2$[여기서, R_8은 C_1-C_{18}알킬이다], OR_8[여기서, R_8은 앞에서 정의한 바와 같다], 페닐, 페녹시 또는 아닐리노[여기서, 각각의 페닐 잔기는 치환되지 않거나 OH, C_1-C_{18} 알킬, C $_1$-C_{18} 알콕시, C_5-C_8 사이클로알킬, 메틸리덴캄포르 그룹, 그룹 -(CH=CH)$_n$ C(=O)-OR_8(여기서, n은 0 또는 1이고, R_8은 위에서 정의한 바와 같다) 또는 그룹

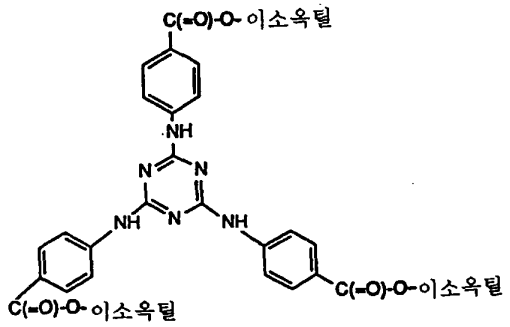


또는 상응하는 알칼리 금속, 암모늄, 모노-, 디-또는 트리-C_1-C_4알킬암모늄, 모노-, 디- 또는 트리-C_2-C_4알칸올암모늄염 또는 이의 C_1-C_{18}알킬 에스테르로부터 선택되는 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환된다]이다.

청구항 7

제6항에있어서, UV 흡수제가 화학식 24의 트리아진인 조성물.

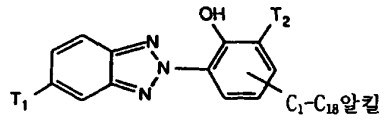
화학식 24



청구항 8

제1항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 4의 트리아졸인 조성물.

화학식 4



위의 화학식 4에서,

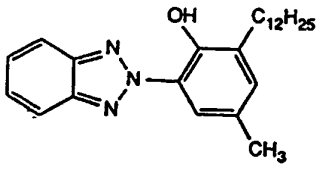
T_1은 C_1-C_{18}알킬 또는 수소이고,

T_2는 치환되지 않거나 페닐 그룹에 의해 치환된 C_1-C_{18}알킬이다.

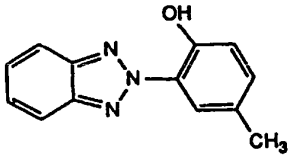
청구항 9

제8항에 있어서, 트리아졸이 화학식 25 내지 27을 갖는 조성물.

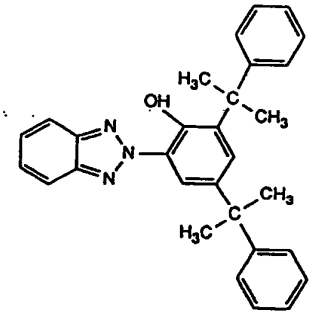
화학식 25



화학식 26



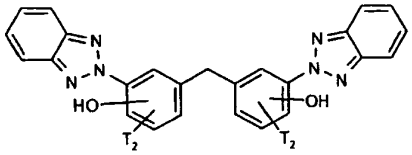
화학식 27



청구항 10

제1항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 5의 트리아졸인 조성물.

화학식 5



위의 화학식 5에서,

T_2는 제8항에서 정의한 바와 같다.

청구항 11

제10항에 있어서, UV 흡수제가 2,2'-메틸렌-비스[6-(2H-벤조트리아졸-2-일)]-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)-페닐인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, UV 흡수제가 화학식 6의 비닐 그룹 함유 아미드 UV 흡수제인 조성물.

화학식 6

$$R_9-(Y)_n-C(=O)-C(R_{10})=C(R_{11})-N(R_{12})(R_{13})$$

위의 화학식 6에서,

R_9는 C_1-C_{18}알킬 또는 페닐[여기서, 페닐은 치환되지 않거나 OH, C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시 또는 그룹 -C(=O)-OR_8(여기서, R_8은 C_1-C_{18}알킬이다)로부터 선택되는 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환된다]이

고,

R_{10} 및 R_{11}은 동일하거나 상이하며, 각각 C_1-C_{18}알킬 또는 수소이고,

R_{12} 및 R_{13}은 동일하거나 상이하며, 각각 C_1-C_{18}알킬 또는 수소이고,

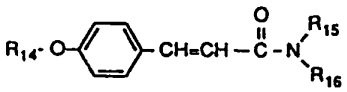
Y는 N또는 O이며,

n은 0 또는 1이다.

청구항 13

제1항에 있어서, UV흡수제가 화학식 7의 신남산 아미드인 조성물.

화학식 7



위의 화학식 7에서,

R_{14}는 하이드록시 또는 O-C_1-C_4알킬이고,

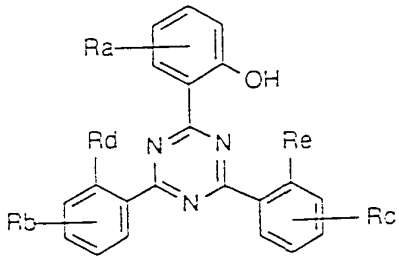
R_{15}는 수소 또는 C_1-C_4알킬이며,

R_{16}은 -(CONH)$_n$-페닐[여기서, n은 0 또는 1이고, 페닐은 치환되지 않거나 OH, C_1-C_{18}알킬, C_1-C_{18}알콕시 또는 그룹 -C(=O)-OR_8(여기서, R_8은 C_1-C_{18}알킬이다)로부터 선택되는 1 내지 3개의 치환체에 의해 치환된다]이다.

요약

본 발명은 화학식(30)의 o-하이드록시페닐-s-트리아진을 제외한, 약제학적 조성물 또는 화장품용 조성물에 사용하기에 특히 적합한 미세화된 불용성 유기 UV 흡수제, 및 화장품학적으로 상용성인 담체와 함께 미세화된 불용성 유기 UV흡수제를 함유하는 일광 차단용 조성물에 관한 것이다.

화학식 30



상기 화학식에서,

R_a, R_b 및 R_c는 독립적으로 수소, 할로겐, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시이고,

R_d 및 R_e는 독립적으로 수소 또는 C_1-C_{18} 알콕시이며, 단 R_d 및 R_e 중의 하나는 항상 C_1-C_{18} 알콕시이며,

R_b, R_c, R_d 및 R_e가 각각 C_1-C_{18} 알콕시인 경우, R_a는 할로겐, C_1-C_{18} 알킬 또는 C_1-C_{18} 알콕시이다.