

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6781909号
(P6781909)

(45) 発行日 令和2年11月11日(2020.11.11)

(24) 登録日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(51) Int. Cl.	F 1	
A 6 1 K 8/58	(2006.01)	A 6 1 K 8/58
A 6 1 K 8/41	(2006.01)	A 6 1 K 8/41
A 6 1 K 8/49	(2006.01)	A 6 1 K 8/49
A 6 1 K 8/37	(2006.01)	A 6 1 K 8/37
A 6 1 K 8/35	(2006.01)	A 6 1 K 8/35

請求項の数 9 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-554543 (P2019-554543)	(73) 特許権者	519350878
(86) (22) 出願日	平成30年11月21日(2018.11.21)		セラ・スー・カンパニー・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-516596 (P2020-516596A)		大韓民国、31029、チュンチョンナム
(43) 公表日	令和2年6月11日(2020.6.11)		ード、チョナンシ、ソブクダ、ジクサ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/014304	(74) 代理人	110001737
(87) 国際公開番号	W02019/112205		特許業務法人スズエ国際特許事務所
(87) 国際公開日	令和1年6月13日(2019.6.13)	(72) 発明者	リュウ、ドン・ソン
審査請求日	令和1年10月17日(2019.10.17)		大韓民国、06362 ソウル、ガンナム
(31) 優先権主張番号	10-2017-0166762		ダグ、グワンピョンノロ 34-ギル、3
(32) 優先日	平成29年12月6日(2017.12.6)		5、205ドン-1203ホ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	審査官	駒木 亮一
(31) 優先権主張番号	10-2018-0135542		
(32) 優先日	平成30年11月7日(2018.11.7)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有無機複合体、その製造方法及びそれを用いた紫外線遮断剤

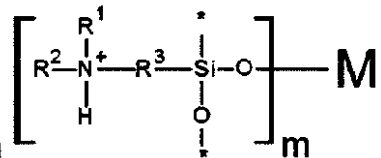
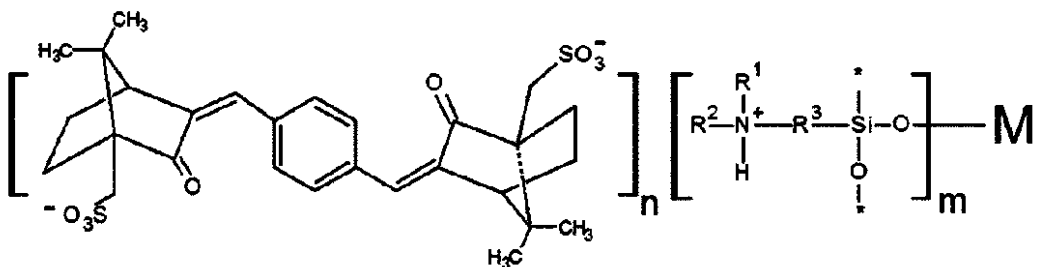
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式1-1又は化学式1-2で表される化合物を含むことを特徴とする有無機複合体。

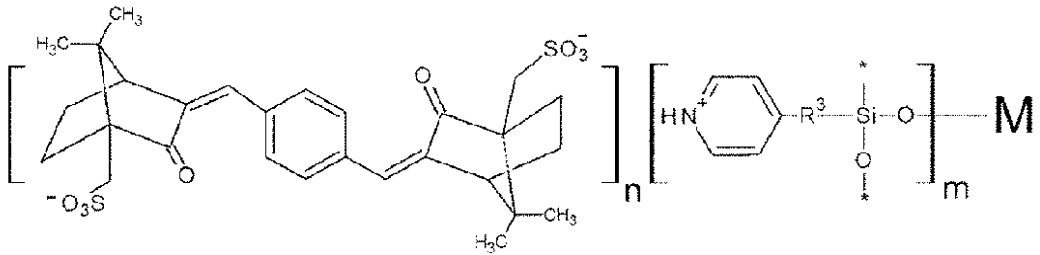
【化1】

[化学式 1-1]



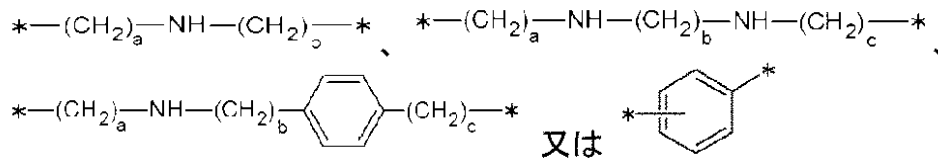
【化2】

[化学式 1-2]



(前記化学式 1 - 1 及び化学式 1 - 2 中、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又は C 1 ~ C 5 のアルキル基であり、 R^3 は C 2 ~ C 1 0 のアルキレン基、

【化3】



であり、前記 a、b 及び c のそれぞれは独立して 1 ~ 1 0 の自然数であり、Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び C の中から選ばれた 1 種以上の隣接原子と結合し、O の * 表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は 0 . 5 ~ 1 . 5 : 1 のモル比であり、前記 M は TiO_2 粒子、 SiO_2 粒子及び ZnO 粒子の中から選ばれた 1 種以上を含む無機酸化物粒子であり、前記無機酸化物粒子の平均粒径が 1 0 ~ 2 0 0 nm である。)

【請求項 2】

化学式 1 - 1 及び化学式 1 - 2 の R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又はメチル基であり、 R^3 は C 2 ~ C 5 のアルキル基であり、前記 a、b 及び c のそれぞれは 1 ~ 5 の自然数であることを特徴とする請求項 1 に記載の有無機複合体。

【請求項 3】

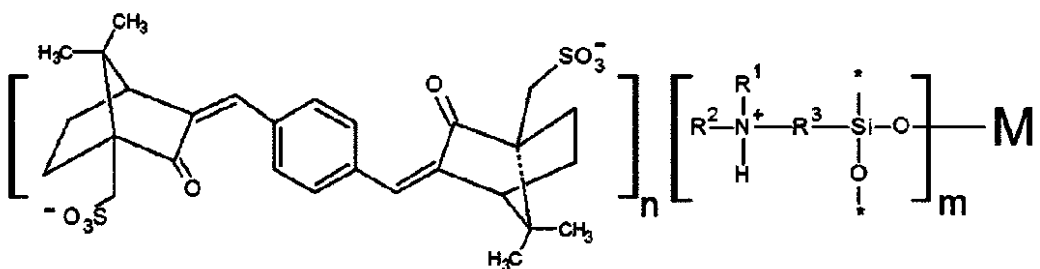
無機酸化物粒子、及び下記化学式 2 - 1 又は化学式 2 - 2 で表されるカップリング剤と反応させ、下記化学式 3 - 1 又は化学式 3 - 2 で表される化合物を製造する第 1 ステップと、

前記化学式 3 - 1 又は化学式 3 - 2 で表される化合物を pH 6 . 8 ~ 7 . 2 の溶媒に分散させて分散溶液を製造した後、下記化学式 4 で表される化合物を含む水溶液を、前記分散溶液に pH 6 ~ 6 . 5 となるまで滴加して反応溶液を製造する第 2 ステップと、

前記反応溶液を攪拌及び反応させ、下記化学式 1 - 1 又は化学式 1 - 2 で表される化合物を製造した後、これを濾過、洗浄及び乾燥させる第 3 ステップとを含む工程を行うことを特徴とする有無機複合体の製造方法。

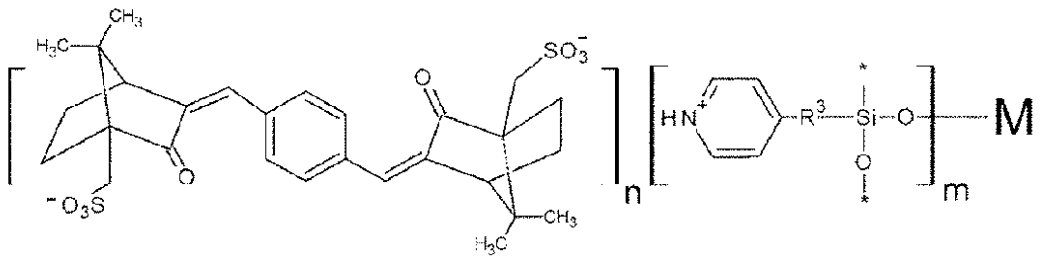
【化4】

[化学式 1-1]



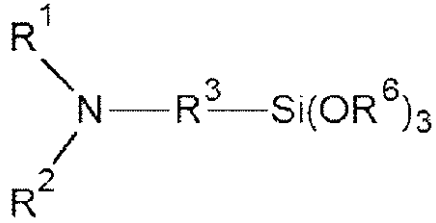
【化5】

[化学式 1-2]



【化6】

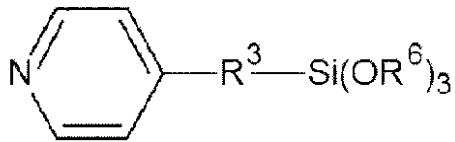
[化学式 2-1]



10

【化7】

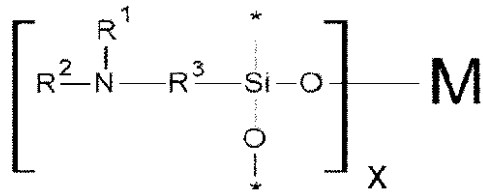
[化学式 2-2]



20

【化8】

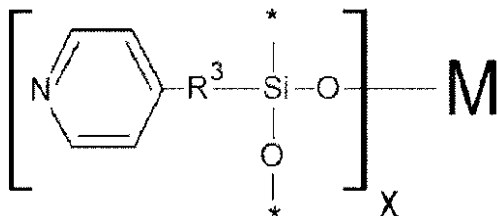
[化学式 3-1]



30

【化9】

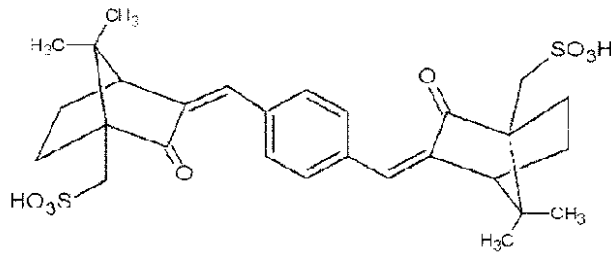
[化学式 3-2]



40

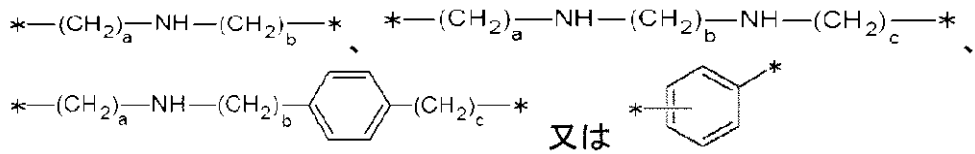
【化10】

【化学式4】



(前記化学式1-1乃至化学式4中、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又はC1~C5のアルキル基であり、 R^3 はC2~C10のアルキル基、

【化11】



であり、 R^6 はC1~C5のアルキル基、C5~C10のシクロアルキル基又はフェニル基であり、前記a、b、cのそれぞれは独立して1~10の自然数であり、Siの*表示された部分の連結基は隣接するO及びCの中から選ばれた1種以上の隣接原子と結合し、Oの*表示された部分の連結基は隣接するSiと結合し、前記n及びmは0.5~1.5:1のモル比であり、m及びxはモル数であってMの質量1g当たり0.3~1.5mmolを満足する有理数であり、前記MはTiO₂粒子、SiO₂粒子及びZnO粒子の中から選ばれた1種以上を含む無機酸化物粒子であり、前記無機酸化物粒子の平均粒径が10~200nmである。)

【請求項4】

第2ステップは、アルゴンガスの下で、改質された無機酸化物粒子を含む無水トルエン溶液に、前記化学式2で表される化合物を投入し、10~20時間還流させて反応を行った後、反応生成物を濾過、洗浄及び乾燥させ、前記化学式3で表される化合物を製造することを特徴とする請求項3に記載の有無機複合体の製造方法。

【請求項5】

第3ステップの分散溶液は、溶媒50mlあたり、前記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物5~17gを投入した後、攪拌して製造したことを特徴とする請求項3に記載の有無機複合体の製造方法。

【請求項6】

第3ステップの化学式4で表される化合物を含む水溶液は、化学式4で表される化合物30~40重量%及び残量の水を含むことを特徴とする請求項3に記載の有無機複合体の製造方法。

【請求項7】

第3ステップの化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物100重量部に対して、化学式4で表される化合物を含む水溶液20~90重量部を使用することを特徴とする請求項3に記載の有無機複合体の製造方法。

【請求項8】

請求項1又は2に記載の有無機複合体を含むことを特徴とする紫外線遮断剤。

【請求項9】

グリセリルPABA、ドロメトリゾール、ジガロイルトリオレエート、3-(4-メチルベンジリデン)カンファ、メンチルアントラニレート、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-8、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、シノキセート、オクタクリレン、オクチルジメチルPABA、オクチルメトキシシンナメート、オクチルサリチレート、オクチルトリアゾン、パラアミノ安息香酸、2-フェニルベンズイミダゾ

ール - 5 - スルホン酸、ホモサレート、ドロメトリゾールトリシロキサン、ジナトリウムフェニルベンズイミダゾールテトラスルホネート、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルtriaジン及びイソアミル - p - メトキシシナメートのの中から選ばれた1種以上を含む紫外線遮断物質をさらに含むことを特徴とする請求項8に記載の紫外線遮断剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機物と無機物とが複合化された紫外線遮断効果に優れた新規な有機無機複合体、その製造方法及びそれを用いた紫外線遮断剤に関する。

10

【背景技術】

【0002】

一般に、太陽光に含まれている紫外線は、皮膚に過度に照射される場合、紅斑の形成や皮膚細胞内のメラニン色素の生成を促進させてシミやくすみの発生の原因になることもあり、表皮に分泌される皮脂と反応して過酸化脂質を生成することにより、皮膚のトラブルを発生させることもあるうえ、ひいては皮膚がん発生の原因になることもある。紫外線は、その波長によってUV-A(320~400nm)、UV-B(280~320nm)、UV-C(200~280nm)に分けられ、短い波長であるUV-Cに行くほどエネルギーが大きい、短い波長の紫外線は大気中でほとんど吸収されるので、人体に直接的な影響を与える紫外線はUV-A、UV-Bと知られている。

20

【0003】

このような紫外線による皮膚損傷を防止する目的で使用されている紫外線遮断剤は、化学的紫外線遮断剤と物理的紫外線遮断剤に大別される。紫外線の化学的吸収をメカニズムとする化学的紫外線遮断剤は、桂皮酸系やサリチル酸系、ベンゾフェノン系などの有機遮断剤が公知されており、紫外線の物理的散乱及び遮蔽をメカニズムとする物理的紫外線遮断剤は、二酸化チタンや酸化亜鉛などの無機遮断剤が公知されている。

【0004】

化学的紫外線遮断剤の場合は、紫外線遮断効果に優れるという利点があるものの、適用される波長範囲が狭く、化粧品組成物に使用する上でベタツキ、テカリがあって使用感が悪く、分子の形で皮膚に吸収できるため皮膚刺激を誘発するという欠点がある。物理的紫外線遮断剤の場合は、皮膚刺激が化学的紫外線遮断剤に比べて相対的に低いものの、重い使用感と白化現象を誘発するという欠点がある。

30

【0005】

前記化学紫外線遮断剤と物理的紫外線遮断剤の欠点を補完するために、紫外線遮断剤についての様々な研究が進められてきた。一つ目は、化学的紫外線遮断剤と物理的紫外線遮断剤を適切な割合で混合した形態であって、現在の紫外線遮断用製品にほとんど適用されている方法であるが、前述した基本的な欠点はある。二つ目は、無機遮断剤である二酸化チタンの表面又は粒子内に無機物や高分子粒子、有機紫外線遮断剤を含有する形態であって、皮膚安全度の面では補完したが、製造過程が複雑であり、紫外線遮断効率が高くないという欠点がある。三つ目は、二酸化チタンや酸化亜鉛などの無機物を超微粒子に製造して、従来の無機遮断剤の欠点を補完し、高効率の遮断効果を有する形態であって、白化現象を完全に減少させることができず、粒子サイズが小さくなるほど皮膚浸透性の面を欠点を持っている。

40

【0006】

最近、化学的有機遮断剤と物理的無機遮断剤の欠点を補完するために、有機-無機ハイブリッド型の混成複合体に関する研究が盛んに行われているが、前述した従来の化学的又は物理的紫外線遮断剤の欠点を解決することができず、生産性や長期安定性などが低下するという問題がある。

【0007】

有機-無機ハイブリッド型複合体の製造時に使用される化学式4の有機化合物は、優れ

50

た紫外線遮断効果があるものの、強酸（pH：0.9～1.0）物質であるので、化粧品の原料として使用するためには必ず塩基性物質で中和させて使用しなければならず、このため、L社では、中和物質として様々な塩基性物質をテストしたが、化粧品の製造にトリエタノールアミンのみを使用しているのが現実情である。トリエタノールアミンは、皮膚アレルギーを誘発する物質であって、化粧品への使用が徐々に減っている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明者は、上述したような従来の化学的、物理的紫外線遮断剤の問題点を解決しようと努力した結果、紫外線遮断剤として用いられる無機粒子に効果的に紫外線遮断効果のある有機物質を結合させた新規な有無機複合体及びこれを効率よく製造する方法を見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、紫外線遮断効果に優れた新規な有無機複合体、それを製造する方法、及びこれを用いた紫外線遮断剤を提供しようとする。

10

【課題を解決するための手段】

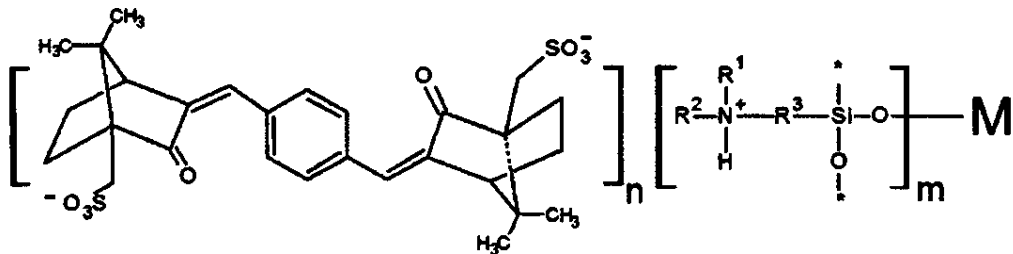
【0009】

上記課題を解決するために、本発明に係る新規な有無機複合体は、下記化学式1で表される化合物を含む。

【0010】

【化1】

【化学式 1-1】

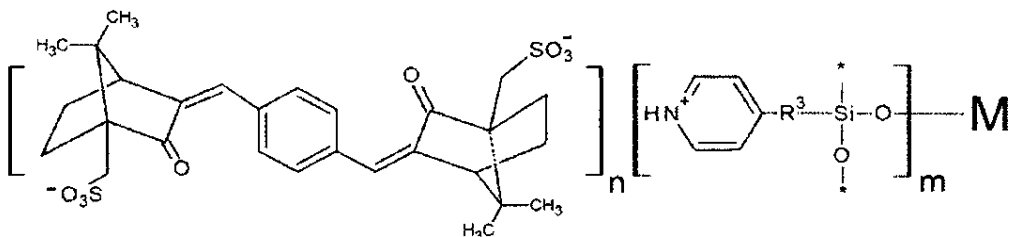


20

【0011】

【化2】

【化学式 1-2】



30

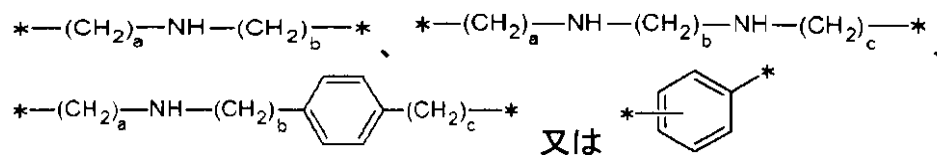
【0012】

前記化学式1-1及び化学式1-2中、R¹及びR²のそれぞれは独立して水素原子又はC1～C5のアルキル基であり、R³はC2～C10のアルキレン基、

40

【0013】

【化3】



であり、前記 a、b 及び c のそれぞれは独立して 1～10 の自然数であり、Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び C の中から選ばれた 1 種以上の隣接原子と結合し、

50

Oの*表示された部分の連結基は隣接するSiと結合し、前記n及びmは0.5～1.5：1のモル比であり、前記MはTiO₂粒子、SiO₂粒子及びZnO粒子の中から選ばれた1種以上を含む無機酸化物粒子である。

【0014】

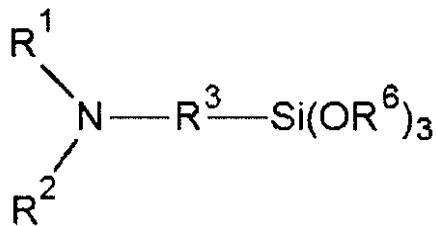
本発明の他の目的は、前記有無機複合体を製造する方法に関するものであって、無機酸化物粒子、及び下記化学式2-1又は化学式2-2で表されるカップリング剤と反応させ、下記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物を製造する第1ステップと、前記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物をpH6.8～7.2の溶媒に分散させて分散溶液を製造した後、下記化学式4で表される化合物を含む水溶液を、前記分散溶液にpH6～6.5となるまで滴加して、反応溶液を製造する第2ステップと、前記反応溶液を攪拌及び反応させ、前記化学式1-1又は化学式1-2で表される化合物を製造した後、これを濾過、洗浄及び乾燥させる第3ステップとを含む工程を行い、有無機複合体を製造することができる。

10

【0015】

【化4】

[化学式 2-1]

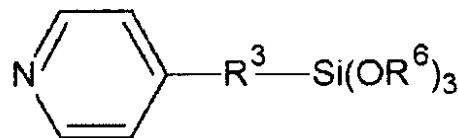


20

【0016】

【化5】

[化学式 2-2]

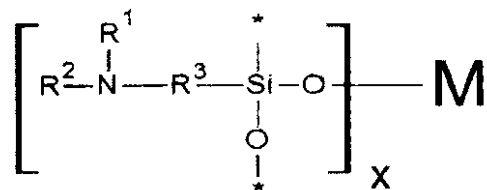


30

【0017】

【化6】

[化学式 3-1]

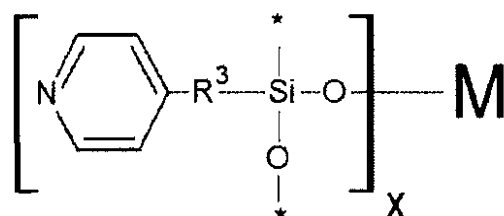


40

【0018】

【化7】

[化学式 3-2]

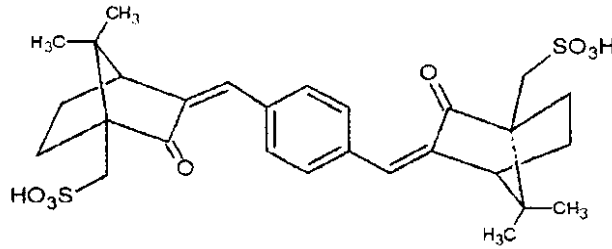


50

【0019】

【化8】

【化学式4】



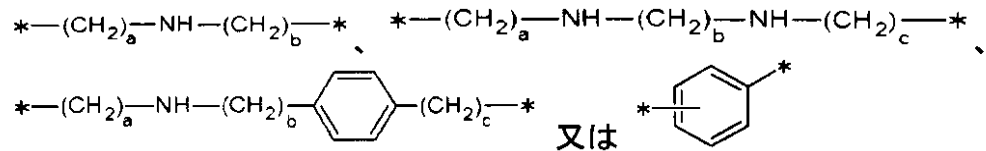
10

【0020】

前記化学式1-1乃至化学式4中、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又はC1~C5のアルキル基であり、 R^3 はC2~C10のアルキル基、

【0021】

【化9】



20

であり、 R^6 はC1~C5のアルキル基、C5~C10のシクロアルキル基又はフェニル基であり、前記a、b、cのそれぞれは独立して1~10の自然数であり、Siの*表示された部分の連結基は隣接するO及びCの中から選ばれた1種以上の隣接原子と結合し、Oの*表示された部分の連結基は隣接するSiと結合し、前記n及びmは0.5~1.5:1のモル比であり、m及びxはモル数であってMの質量1g当たり0.3~1.5mmolを満足する有理数であり、前記MはTiO₂粒子、SiO₂粒子及びZnO粒子の中から選ばれた1種以上を含む無機酸化物粒子である。

【0022】

また、本発明は、前述した方法で製造した有無機複合体を含む紫外線遮断剤を提供しようとする。

30

【発明の効果】

【0023】

本発明の有無機複合体は、安定性に優れながらも広い領域の紫外線(UV-A、UV-B)遮断能を持つだけでなく、経皮透過性がほとんどないか非常に低いため、皮膚副作用及び光毒性の殆どない紫外線遮断剤を提供することができる。また、本発明の有無機複合体を製造する方法は、上述したような効果を有する有無機複合体を非常に高い収率で製造することが可能であり、このような本発明の紫外線遮断剤は、化粧品への適用の際に中和工程が必要ないという利点がある。

【発明を実施するための形態】

40

【0024】

以下、本発明の有無機複合体を製造する方法によって、本発明についてさらに具体的に説明する。

【0025】

本発明の有無機複合体は、無機酸化物粒子及び下記化学式2-1又は化学式2-2で表されるカップリング剤と反応させ、下記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物を製造する第1ステップと、前記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物をpH6.8~7.2の溶媒に分散させて分散溶液を製造した後、下記化学式4で表される化合物を含む水溶液を、前記分散溶液にpH6~6.5となるまで滴加して、反応溶液を製造する第2ステップと、前記反応溶液を攪拌及び反応させ、下記化学式1-1又は化学式1

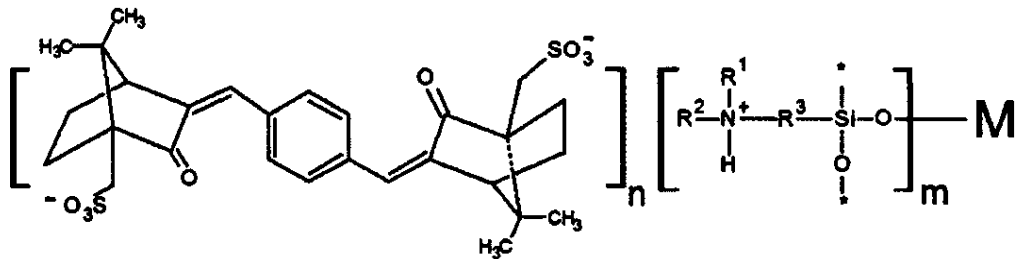
50

- 2 で表される化合物を製造した後、これを濾過、洗浄及び乾燥させる第 3 ステップとを含む工程を行って製造することができる。

【 0 0 2 6 】

【 化 1 0 】

[化学式 1-1]

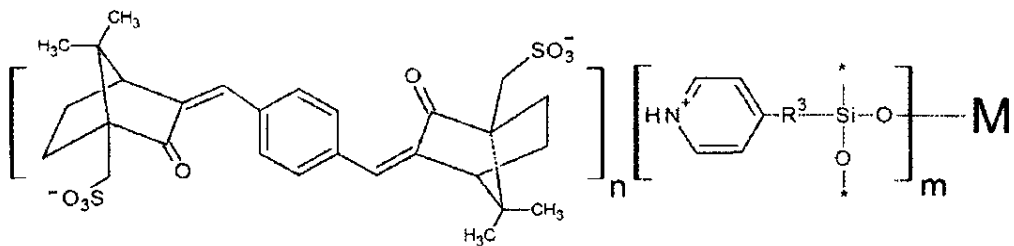


10

【 0 0 2 7 】

【 化 1 1 】

[化学式 1-2]

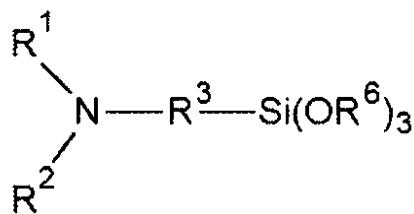


20

【 0 0 2 8 】

【 化 1 2 】

[化学式 2-1]

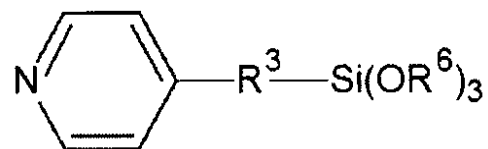


30

【 0 0 2 9 】

【 化 1 3 】

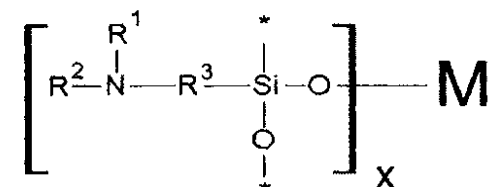
[化学式 2-2]



【 0 0 3 0 】

【 化 1 4 】

[化学式 3-1]

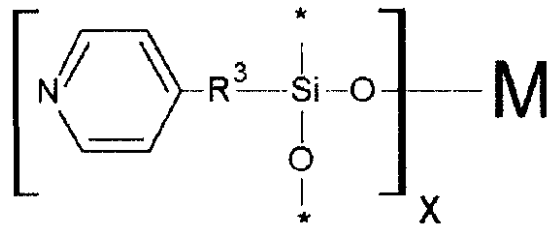


【 0 0 3 1 】

40

【化15】

[化学式 3-2]

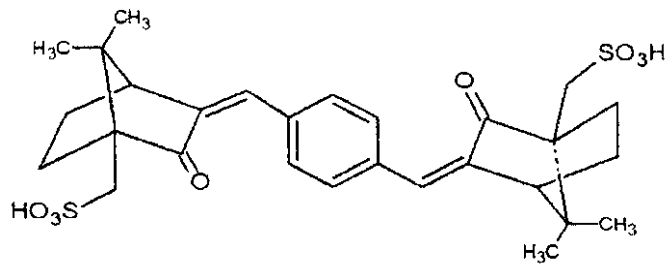


【0032】

10

【化16】

[化学式 4]



20

【0033】

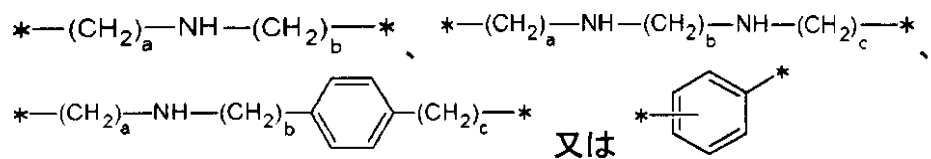
前記化学式 1 - 1 乃至化学式 4 中、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又は C 1 ~ C 5 のアルキル基であり、好ましくは、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又は C 1 ~ C 3 のアルキル基であり、さらに好ましくは、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又はメチル基である。

【0034】

また、 R^3 は C 2 ~ C 10 のアルキレン基、

【0035】

【化17】

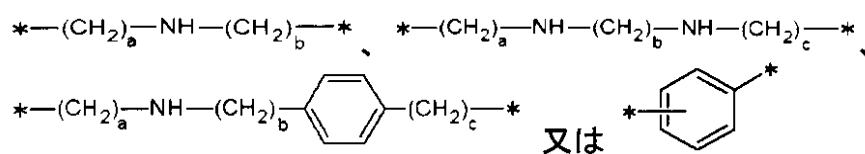


30

であり、好ましくは、 R^3 は C 2 ~ C 5 のアルキレン基、

【0036】

【化18】

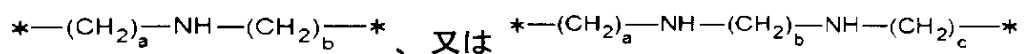


40

であり、より好ましくは、 R^3 は C 3 ~ C 4 のアルキレン基、

【0037】

【化19】



50

である。そして、前記 a、b、c のそれぞれは独立して 1 ~ 10 の自然数であり、好ましくは、前記 a、b、c のそれぞれは独立して 1 ~ 5 の自然数である。

【0038】

また、化学式 2 - 1 又は化学式 2 - 2 の前記 R⁶ は C 1 ~ C 5 のアルキル基、C 5 ~ C 10 のシクロアルキル基又はフェニル基であり、好ましくは、R⁶ は C 1 ~ C 5 のアルキル基又は C 5 ~ C 10 のシクロアルキル基であり、さらに好ましくは、R⁶ は C 2 ~ C 5 の直鎖状アルキル基である。

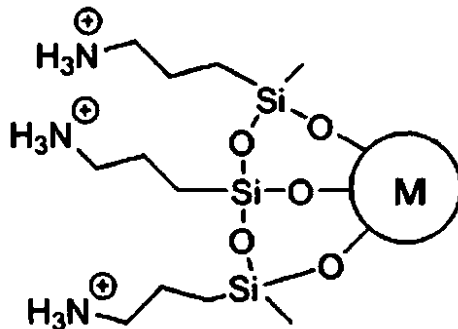
【0039】

また、前記化学式 1 - 1 乃至化学式 4 中、前記 Si の*表示された部分の連結基は隣接する O 及び / 又は C と結合し、O の*表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、一例として、下記絵 1 のような形で無機酸化物粒子 (M) の表面に結合 [- (Si - O - Si - O) -] されて隣接の機能基と互いに結合されている。

【0040】

【化 2 0】

[絵 1]



【0041】

また、前記化学式 1 - 1 乃至化学式 4 中、前記 n 及び m は 0.5 ~ 1.5 : 1 のモル比であり、m 及び / 又は x はモル数であって M の質量 1 g 当たり 0.3 ~ 1.5 mmol を満足する有理数であり、好ましくは、M の質量 1 g 当たり 0.3 ~ 1.0 mmol を満足する有理数である。

【0042】

また、前記化学式 1 - 1 乃至化学式 4 中、前記 M は TiO₂ 粒子、SiO₂ 粒子及び ZnO 粒子の中から選ばれた 1 種以上を含む無機酸化物粒子である。

【0043】

本発明の製造方法において、第 1 ステップの無機酸化物粒子は、当業分野で使用される一般的な無機酸化物を使用することができ、好ましくは、表面から水分を除去してカップリング剤との反応性を向上させるために、乾燥及び改質処理したものをを使用することもできる。さらに具体的には、無機酸化物粒子を 100 ~ 130 の下で 1 時間 ~ 3 時間、好ましくは 100 ~ 120 で 1.5 時間 ~ 2.5 時間乾燥させる。その後、改質処理は、乾燥した無機酸化物粒子をアルゴンガスの下で無水トルエンに投入し、30 分 ~ 2 時間、好ましくは 50 分 ~ 1.5 時間攪拌させて行うことができる。このとき、無機酸化物粒子の使用量は、無水トルエン 20 ml あたり無機酸化物粒子 1 ~ 4 g を使用することができ、好ましくは 1.5 ~ 3 g、より好ましくは 1.5 ~ 2.5 g を使用するのが良い。このとき、無機酸化物粒子の使用量が 1 g 未満であれば、一つの工程で生産量があまり少ないという問題があり、無機酸化物粒子の使用量が 4 g を超えると、攪拌が円滑ではないため、化学式 2 で表される化合物との反応性に劣るという問題がありうる。

【0044】

前記無機酸化物は、化学式 1 - 1、化学式 1 - 2、化学式 3 - 1 及び化学式 3 - 2 の M に該当し、当業分野で紫外線遮断成分として使用する一般的な無機酸化物を使用することができ、好ましくは TiO₂ 粒子、SiO₂ 粒子及び ZnO 粒子の中から選ばれた 1 種又は

10

20

30

40

50

2種以上を含むことができる。前記無機酸化物粒子は平均粒径10～200nmのものを、さらに好ましくは、ZnO粒子及びTiO₂粒子は平均粒径10～80nmのものを使用することがよく、SiO₂粒子は平均粒径80～150nmのものを使用するのが良い。このとき、無機酸化物粒子の平均粒径が200nmを超えると、紫外線遮断能力に劣り、多く使用すると白濁現象が発生するという問題がありうる。

【0045】

そして、第1ステップの前記化学式3で表される化合物を製造する工程として、アルゴンガスの下で、前記無機酸化物粒子を含む無水トルエン溶液に前記化学式2-1又は化学式2-2で表される化合物を投入した後、10～20時間、好ましくは12～18時間還流(reflux)させて反応を行った後、反応生成物を濾過、洗浄及び乾燥させること

10

【0046】

第1ステップの前記化学式2-1又は化学式2-2で表される化合物は、カップリング剤の役割を果たすものであって、無機酸化物の表面に結合している水酸化基(-OH)と反応して無機酸化物の表面に結合することにより、化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物を反応生成物として形成する。

【0047】

第1ステップの前記濾過は、当業分野で使用する一般的な方法によって行うことができ、前記洗浄も、当業分野で使用する一般的な方法によって行うことができ、好ましくは、トルエンで濾過させて得た反応生成物を複数回繰り返し処理して洗浄を行うことができる。乾燥も、当業分野で使用する一般的な方法によって行うことができ、好ましい一例を挙げると、洗浄した反応生成物を4～6時間十分に真空乾燥させてトルエンを除去して行うことができる。

20

【0048】

次に、第2ステップは、化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物と化学式4で表される化合物とを反応させた反応生成物を製造するステップであって、化学式3で表される化合物をpH6.8～7.2の溶媒、好ましくはpH6.9～7.1の溶媒に投入した後、30分～1.5時間ゆっくりと攪拌させることにより、化学式3で表される化合物を溶媒に分散させて分散溶液を製造する。この時、前記溶媒は蒸留水を使用することができる。

30

【0049】

前記分散溶液は、溶媒50mlあたり、前記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物を5～17g、好ましくは5～14g、より好ましくは5.5～12g投入して製造することができるが、溶媒内の化合物の使用量が5g未満である場合には、最終反応生成物の収率が低いという問題があり、溶媒内の化合物の使用量が17gを超える場合には、攪拌が円滑ではないため底部に凝集し、化学式4で表される化合物との反応が遅くなるという問題がありうる。

【0050】

前記分散溶液をゆっくりと攪拌させながら、分散溶液に、化学式4で表される化合物を含む水溶液を滴加するが、滴加は、前記滴加される水溶液と分散溶液とが混合される混合溶液のpHが6～6.5、好ましくはpH6～6.3となるまで行う。このとき、pHが6.5を超える程度にのみ滴加すると、化学式4の化合物と少なく反応した反応生成物が生成されて過量のアミンが存在し、紫外線遮断指数が落ちるという問題があり、pH6未満となるまで滴加すると、化学式4の化合物の酸成分が完全に中和されないという問題がありうる。

40

【0051】

前記化学式4で表される化合物を含む水溶液は、化学式4で表される化合物30～40重量%及び残量の水を含むことができ、好ましくは、化学式4で表される化合物30～35重量%及び残量の水、より好ましくは、化学式4で表される化合物32.6～35.1重量%及び残量の水を含むことができる。この時、前記水溶液内に、化学式4で表される

50

化合物を 32.6 ~ 35.1 重量% 含むように、食品医薬品安全庁に告示されている。

【0052】

また、前記化学式 4 で表される化合物を含む水溶液の総滴加量は、ステップの化学式 3 で表される化合物 100 重量部に対し、化学式 4 で表される化合物を含む水溶液 20 ~ 90 重量部、好ましくは 25 ~ 85 重量部、さらに好ましくは 30 ~ 78 重量部を滴加することができる。

【0053】

次に、第 3 ステップは、第 2 ステップの分散溶液に、化学式 4 で表される化合物を含む水溶液が滴加された混合溶液を、4 時間 ~ 6 時間程度さらに攪拌させ、化学式 3 で表される化合物と化学式 4 で表される化合物とが反応された反応生成物を製造した工程である。前記反応生成物は、前記化学式 1 - 1 又は化学式 1 - 2 で表される化合物である。このように製造された反応生成物を、当業分野で使用する一般的な方法で濾過、洗浄及び乾燥させて、本発明の有無機複合体を非常に高い収率で製造することができる。製造された有無機複体内に、化学式 3 - 1 又は化学式 3 - 2 で表される化合物 1 g 当たり化学式 4 で表される化合物が 0.10 ~ 0.35 g 程度、好ましくは 0.10 ~ 0.30 g 程度結合されていてもよい。

【0054】

このような方法で製造された本発明の有無機複合体は、前記化学式 1 - 1 又は化学式 1 - 2 で表される化合物を含み、このような本発明の有無機複合体は、紫外線遮断剤の素材として使用できる。

【0055】

本発明の有無機複合体は、既存の商用化された紫外線遮断成分との相溶性に優れるので、グリセリル PABA、ドロメトリゾール、ジガロイルトリオレート、3 - (4 - メチルベンジリデン) カンファ、メンチルアントラニレート、ベンゾフェノン - 3、ベンゾフェノン - 4、ベンゾフェノン - 8、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、シノキセート、オクトクリレン、オクチルジメチル PABA、オクチルメトキシシンナメート、オクチルサリチレート、オクチルトリアゾン、パラアミノ安息香酸、2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸、ホモサレート、ドロメトリゾールトリシロキサン、ジナトリウムフェニルベンズイミダゾールテトラスルホネート、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン及びイソアミル - p - メトキシシンナメートのの中から選ばれた 1 種以上を含む紫外線遮断物質と混合して使用することもできる。

【0056】

このような紫外線遮断剤は、O/W (oil in water) 日焼け止めクリーム、W/O (water in oil) 日焼け止めクリームだけでなく、機能性化粧品組成物の組成として適用して、化粧水類、クリーム類、パウダー類、ファンデーション類、メイクアップベース類、シャンプー類などの様々な剤形の化粧品に適用することができ、具体的には、エマルジョン状、クリーム状、ペースト状、パウダー状、固体状などの様々な性状に適用が可能であり、通常の化粧品組成物の製造方法が使用できる。

【0057】

以下、本発明を、好適な実施例を参照して、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に実施し得るように詳細に説明する。しかし、本発明は、様々な異なる形態で実現でき、ここで説明する実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0058】

実施例 1：有無機 (ZnO) 複合体の製造

(1) 化学式 3 - 1 - 1 で表される化合物の製造

平均粒径 15 ~ 35 nm の酸化亜鉛 (ZnO) 粒子 2 g を 110 の真空乾燥機で 2 時間乾燥させた後、アルゴンガスの下で無水トルエン 200 ml に投入し、1 時間攪拌して酸化亜鉛粒子を準備した。

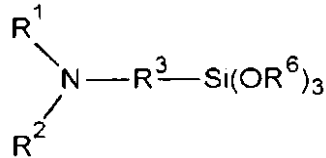
【0059】

次に、前記酸化亜鉛粒子を含む無水トルエン溶液に、下記化学式 2 - 1 - 1 で表される化合物 1 m l を投入した後、アルゴンガスの下で 1 5 時間還流 (r e f l u x) させて反応を行った。その後、濾過及びトルエンで洗浄して未反応成分を除去した後、反応生成物を 5 時間真空乾燥させてトルエンを除去し、下記化学式 3 - 1 - 1 で表される化合物を製造した。

【 0 0 6 0 】

【 化 2 1 】

[化学式 2-1-1]



10

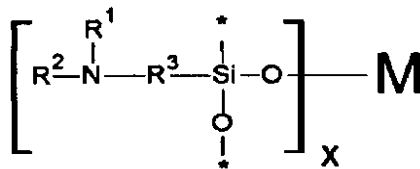
【 0 0 6 1 】

前記化学式 2 - 1 - 1 中、 R^3 はプロピル基であり、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^6 はメチル基である。

【 0 0 6 2 】

【 化 2 2 】

[化学式 3-1-1]



20

【 0 0 6 3 】

前記化学式 3 - 1 - 1 中、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^3 はプロピル基であり、 M は酸化亜鉛粒子であり、 x は M の質量 1 g 当たり 0 . 8 ~ 1 m m o l を満足する有理数である。

【 0 0 6 4 】

(2) 化学式 1 - 1 - 1 で表される化合物の製造

30

次に、前記化学式 3 - 1 - 1 で表される化合物 1 0 g を p H 6 . 9 ~ 7 . 0 の蒸留水 5 0 m l に投入した後、1 時間攪拌させて分散溶液を製造した。

【 0 0 6 5 】

前記分散溶液に、下記化学式 4 で表される化合物を 3 3 . 5 重量%の濃度で含む水溶液をゆっくりと滴加し、これらの混合溶液の p H が 6 . 2 ~ 6 . 3 となるまで滴加し、化学式 4 で表される化合物を含む水溶液の滴加量は 7 . 4 6 g であった。

【 0 0 6 6 】

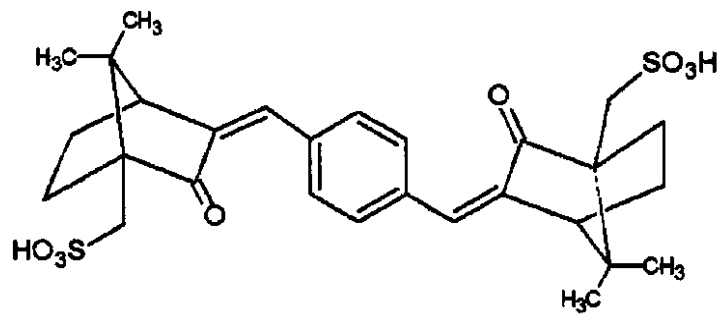
次に、滴加された溶液 (反応溶液) を 5 時間攪拌し、濾過させて未反応物質を除去した後、濾過された反応生成物をアルコールで洗浄し、しかる後に、5 0 で真空乾燥させて、下記化学式 1 - 1 - 1 で表される有無機複合体である淡黄色のパウダー 1 7 . 4 5 g を得た。製造された有無機複合体は、化学式 3 - 1 で表される化合物 1 g 当たり化学式 4 で表される化合物が約 0 . 2 5 g 程度結合される。

40

【 0 0 6 7 】

【化23】

[化学式4]

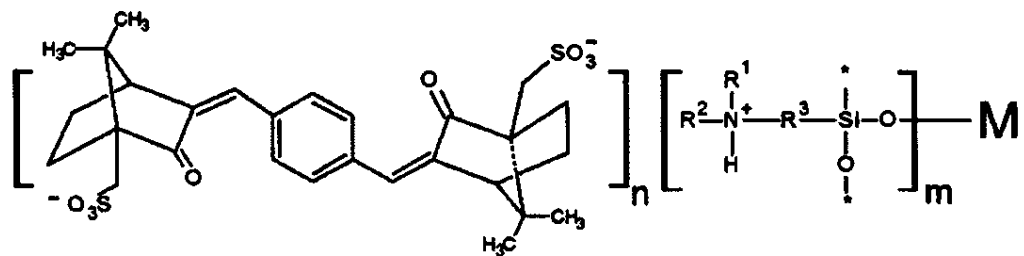


10

【0068】

【化24】

[化学式1-1-1]



20

【0069】

前記化学式1-1-1中、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^3 はプロピル基であり、 Si の*表示された部分の連結基は隣接するO及び/又はCと結合し、Oの*表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記n及びmは約0.5:1のモル比であり、m及びxはモル数であってMの質量1g当たり0.8~1mmolを満足する有理数であり、前記Mは ZnO 粒子である。

【0070】

実施例2: 有無機(TiO_2)複合体の製造

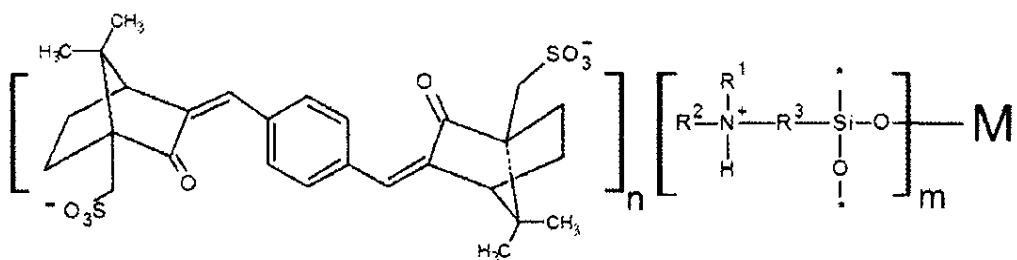
実施例1と同様にして有無機複合体を製造するが、 ZnO 粒子の代わりに平均粒径15~35nmの TiO_2 粒子を用いて、下記化学式1-1-2で表される化合物を含む有無機複合体を製造した。製造された有無機複合体は、化学式3-1-1で表される化合物1g当たり化学式4で表される化合物が約0.13g程度結合される。

30

【0071】

【化25】

[化学式1-1-2]



40

【0072】

前記化学式1-1-2中、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^3 はプロピル基であり、 Si の*表示された部分の連結基は隣接するO及び/又はCと結合し、Oの*表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記n及びmは約0.5:1のモル比であり、mはモル数であってMの質量1g当たり0.4~0.5mmolを満足する有理数であり、前記Mは TiO_2 粒子である。

【0073】

50

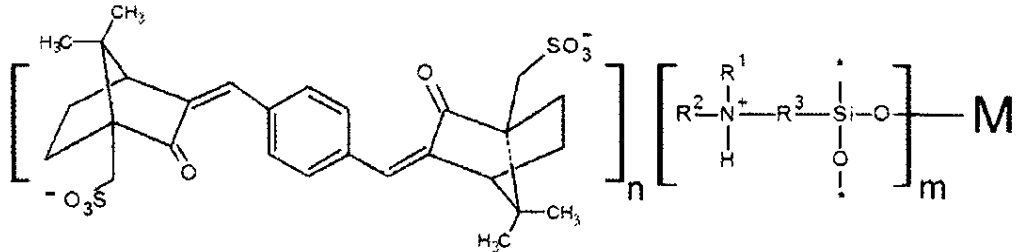
実施例 3 : 有無機 (Si O₂) 複合体の製造

実施例 1 と同様にして有無機複合体を製造するが、ZnO 粒子の代わりに平均粒径 100 ~ 150 nm の Si O₂ 粒子を用いて、下記化学式 1 - 1 - 3 で表される化合物を含む有無機複合体を製造した。製造された有無機複合体は、化学式 3 - 1 - 1 で表される化合物 1 g 当たり化学式 4 で表される化合物が約 0.25 g 程度結合される。

【 0 0 7 4 】

【 化 2 6 】

[化学式 1-1-3]



10

【 0 0 7 5 】

前記化学式 1 - 1 - 3 中、R¹ 及び R² は水素原子であり、R³ はプロピル基であり、Si の*表示された部分の連結基は隣接する O 及び / 又は C と結合し、O の*表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 0.5 : 1 のモル比であり、m はモル数であって M の質量 1 g 当たり 0.8 ~ 1 mmol を満足する有理数であり、前記 M は Si O₂ 粒子である。

20

【 0 0 7 6 】

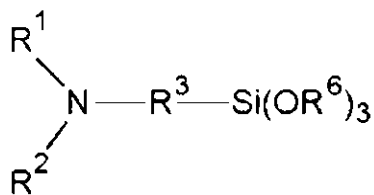
実施例 4

実施例 1 と同様にして有無機複合体を製造するが、実施例 4 は、下記化学式 2 - 1 - 2 で表される化合物を用いて、化学式 3 - 1 - 2 で表される化合物を製造した後、これを用いて、化学式 1 - 1 - 4 で表される有無機 (ZnO) 複合体を製造した。

【 0 0 7 7 】

【 化 2 7 】

[化学式 2-1-2]

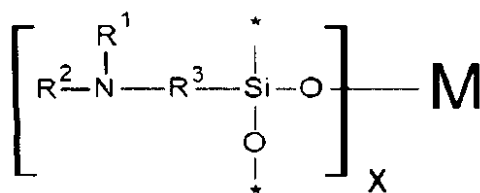


30

【 0 0 7 8 】

【 化 2 8 】

[化学式 3-1-2]

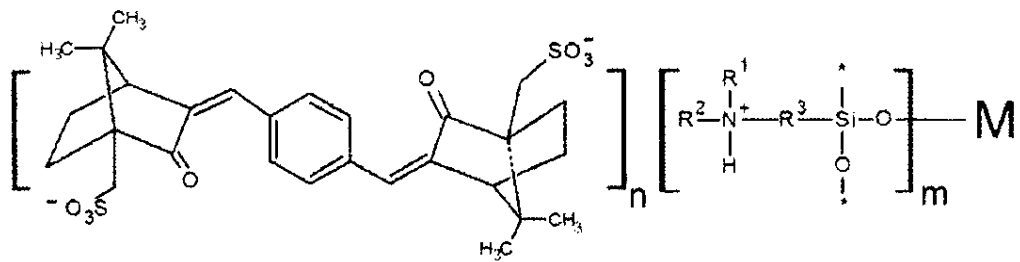


40

【 0 0 7 9 】

【化29】

[化学式 1-1-4]



【0080】

10

前記化学式 2 - 1 - 2、化学式 3 - 1 - 2 及び化学式 1 - 1 - 4 中、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^3 は $-(CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)-$ であり、 R^6 はメチル基 ($-CH_3$) であり、Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び / 又は C と結合し、O の * 表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 0.5 : 1 のモル比であり、 m はモル数であって M の質量 1 g 当たり 0.8 ~ 1 mmol を満足する有理数であり、前記 M は ZnO 粒子である。

【0081】

実施例 5

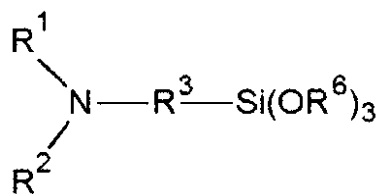
実施例 1 と同様にして有無機複合体を製造するが、実施例 5 は、下記化学式 2 - 1 - 3 で表される化合物を用いて、化学式 3 - 1 - 3 で表される化合物を製造した後、これを用いて、化学式 1 - 1 - 5 で表される有無機 (ZnO) 複合体を製造した。

20

【0082】

【化30】

[化学式 2-1-3]

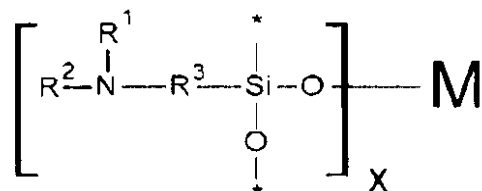


30

【0083】

【化31】

[化学式 3-1-3]

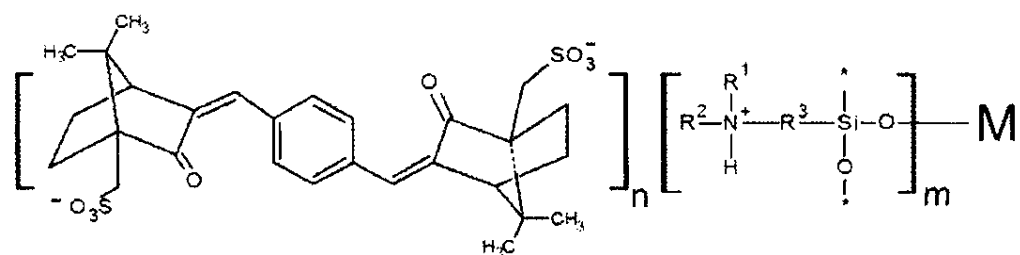


【0084】

40

【化32】

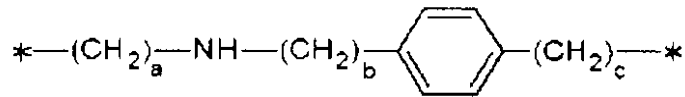
[化学式 1-1-5]



【0085】

50

【化37】



であり、 R^6 はメチル基であり、 Si の*表示された部分の連結基は隣接する O 及び/又は C と結合し、 O の*表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 $0.5:1$ のモル比であり、 m 及び x はモル数であって M の質量 1 g 当たり $0.3 \sim 0.5\text{ mmol}$ を満足する有理数であり、前記 M は ZnO 粒子である。

【0093】

10

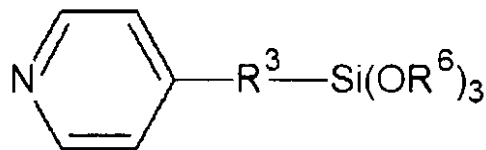
実施例7

実施例1と同様にして有無機複合体を製造するが、実施例7は、下記化学式2-2-1で表される化合物を用いて、化学式3-2-1で表される化合物を製造した後、これを用いて、化学式1-2-1で表される有無機(ZnO)複合体を製造した。

【0094】

【化38】

[化学式2-2-1]

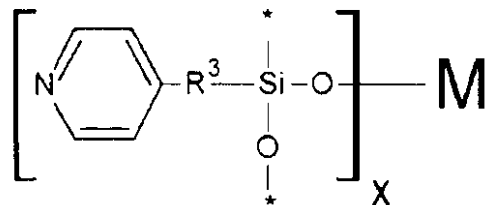


20

【0095】

【化39】

[化学式3-2-1]

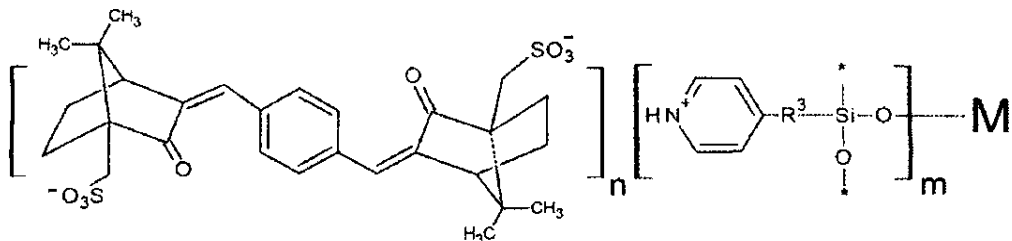


30

【0096】

【化40】

[化学式1-2-1]



40

【0097】

前記化学式2-2-1、化学式3-2-1及び化学式1-2-1中、 R^3 はプロピレン基であり、 R^6 はメチル基であり、 Si の*表示された部分の連結基は隣接する O 及び/又は C と結合し、 O の*表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 $0.5:1$ のモル比であり、 m 及び x はモル数であって M の質量 1 g 当たり $0.3 \sim 0.5\text{ mmol}$ を満足する有理数であり、前記 M は ZnO 粒子である。

【0098】

実施例8

実施例1と同様にして有無機複合体を製造するが、実施例8は、下記化学式2-2-2

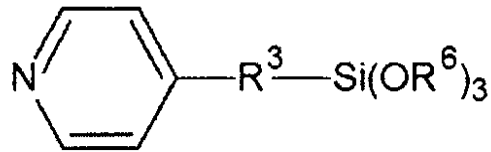
50

で表される化合物を用いて、化学式 3 - 2 - 2 で表される化合物を製造した後、これを用いて、化学式 1 - 2 - 2 で表される有機無機 (ZnO) 複合体を製造した。

【0099】

【化41】

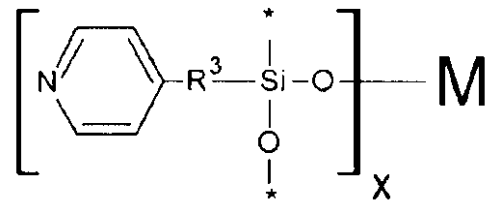
[化学式 2-2-2]



【0100】

【化42】

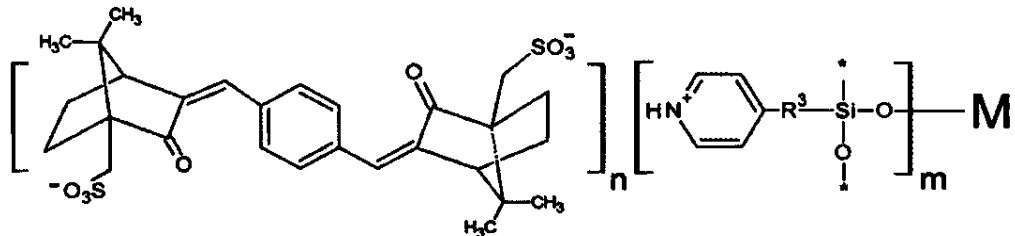
[化学式 3-2-2]



【0101】

【化43】

[化学式 1-2-2]



【0102】

前記化学式 2 - 2 - 1、化学式 3 - 2 - 1 及び化学式 1 - 2 - 1 中、R³ は

【0103】

【化44】



であり、R⁶ はメチル基であり、Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び / 又は C と結合し、前記 O の * 表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 0.5 : 1 のモル比であり、m 及び x はモル数であって M の質量 1 g 当たり 0.4 ~ 0.6 mmol を満足する有理数であり、前記 M は ZnO 粒子である。

【0104】

比較例 1

実施例 1 と同様にして有機無機複合体を製造するが、比較例 1 は、下記化学式 2 - 1 - 5 で表される化合物を用いて、化学式 3 - 1 - 5 で表される化合物を製造した後、これを用いて、化学式 1 - 1 - 7 で表される有機無機 (ZnO) 複合体を製造した。

【0105】

10

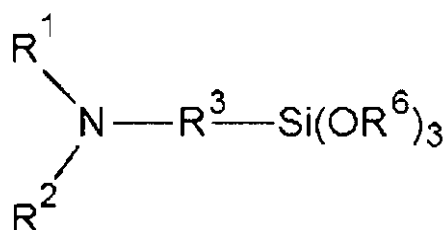
20

30

40

【化45】

[化学式 2-1-5]

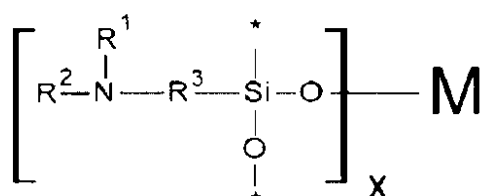


【0106】

10

【化46】

[化学式 3-1-5]

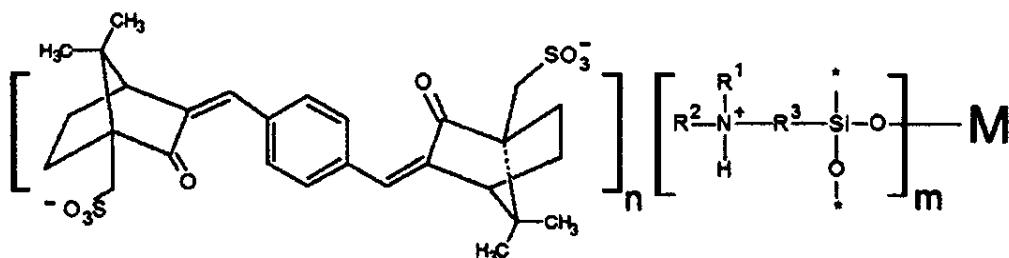


【0107】

20

【化47】

[化学式 1-1-7]



【0108】

30

前記化学式 2 - 1 - 5、化学式 3 - 1 - 5 及び化学式 1 - 1 - 7 中、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^3 は $-(CH_2)-$ であり、 R^6 はメチル基であり、 Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び N 又は C と結合し、 O の * 表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 0.5 : 1 のモル比であり、 m 及び x はモル数であって M の質量 1 g 当たり 0.8 ~ 1 mmol を満足する有理数であり、前記 M は ZnO 粒子である。

【0109】

比較例 2

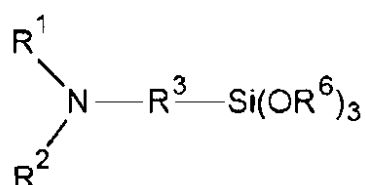
実施例 1 と同様にして有無機複合体を製造するが、比較例 2 は、下記化学式 2 - 1 - 6 で表される化合物を用いて、化学式 3 - 1 - 6 で表される化合物を製造した後、これを用いて、化学式 1 - 1 - 8 で表される有無機 (ZnO) 複合体を製造した。

40

【0110】

【化48】

[化学式 2-1-6]

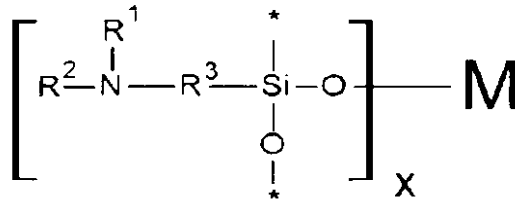


50

【 0 1 1 1 】

【 化 4 9 】

[化学式 3-1-6]

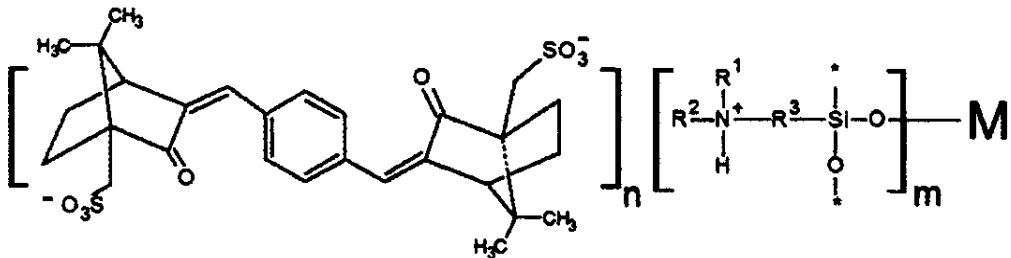


10

【 0 1 1 2 】

【 化 5 0 】

[化学式 1-1-8]



20

【 0 1 1 3 】

前記化学式 2 - 1 - 6、化学式 3 - 1 - 6 及び化学式 1 - 1 - 8 中、 R^1 及び R^2 は水素原子であり、 R^3 は炭素数 12 のアルキレン基であり、 R^6 はメチル基であり、Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び / 又は C と結合し、O の * 表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は約 0.5 : 1 のモル比であり、m 及び x はモル数であって M の質量 1 g 当たり 0.3 ~ 0.5 mmol を満足する有理数であり、前記 M は ZnO 粒子である。

【 0 1 1 4 】

比較例 3

実施例 1 と同様にして有無機複合体を製造するが、比較例 3 は、平均粒径 15 ~ 35 nm の酸化亜鉛 (ZnO) 粒子の代わりに平均粒径 220 ~ 230 nm の ZnO 粒子を用いて有無機複合体を製造した。

30

【 0 1 1 5 】

製造例 1 及び比較製造例 1 : O / W (oil in water) 日焼け止めクリームの製造

実施例 1 で製造した有無機複合体を紫外線遮断剤として用いて、製造例 1 の O / W 日焼け止めクリームを下記表 1 の組成及び含有量で製造した。そして、SPF 及び PA の測定結果を下記表 1 に示した。

【 0 1 1 6 】

比較製造例 1 は実施例 1 の成分を使用せずに、各成分 13、14、15 番を混合する以外は製造例 1 と同様にして製造した。

40

【 0 1 1 7 】

A : 1 ~ 6 番の成分を 80 の温度で加熱攪拌する。B : 7 ~ 12 番の成分も 80 の温度で加熱攪拌する。C : 攪拌しながら B 混合物に A 混合物を添加する。D : 60 以下の温度を維持して攪拌しながら、実施例 1 の有無機複合体の成分を添加して製造した (製造例 1)。/ 60 以下の温度を維持して攪拌しながら 13、14、15 番の成分を添加して製造した (比較製造例 1)。

【 0 1 1 8 】

50

【表 1】

[表 1]

番号	成分名	製造例1 (重量%)	比較製造例1 (重量%)
1	プロピレングリコールジカプリレート	6.5	6.5
2	水素化ポリイソブテン	11.5	11.5
3	ジメチコン	1.5	1.5
4	ベヘニルアルコール	0.7	0.7
5	ソルビタンセスキステアレート	0.5	0.5
6	グリセリルステアレート	0.3	0.3
7	ナトリウムアクリレート/ナトリウムアクリロイル ジメチルタウレートコポリマー	0.6	0.6
8	ポリソルベート60	1.0	1.0
9	ベントナイト	0.1	0.1
10	マイクロクリスタリンセルロース	2.5	2.5
11	ブチレングリコール	6.0	6.0
12	精製水	48.8	48.8
	製造例1	比較製造例1	-
13	実施例1の 有無機複合体	化学式4の有機化合物	20
14		ZnO	13.9
15		トリエタノールアミン	2.1
SPF (UVB 紫外線遮断指数)		27.4	21.4
PA (UVA 紫外線遮断指数)		17.2	12.5

【0119】

製造例1と比較製造例1で製造された日焼け止めクリーム of 紫外線遮断指数を確認するために、*in-vitro* SPF & PAテスト(モデル名: SPF290AS、メーカー: Optometrics社)を行った。3回繰り返し測定して得た平均値で示した。

【0120】

製造例2及び比較製造例2: O/W日焼け止めクリーム of 製造

実施例2で製造した有無機複合体を紫外線遮断剤として用いて、製造例2 of O/W日焼け止めクリームを下記表2 of 組成及び含有量で製造した。そして、SPF及びPA of 測定結果を表2に示した。

【0121】

比較製造例2は、実施例2 of 成分を使用せずに、各成分13、14、15番を混合する以外は製造例2と同様にして製造した。

【0122】

A: 1~6番 of 成分を80の温度で加熱攪拌する。B: 7~12番 of 成分も80の温度で加熱攪拌する。C: 攪拌しながらB混合物にA混合物を添加する。D: 60以下の温度を維持して攪拌しながら、実施例2 of 有無機複合体 of 成分を添加して製造した(製造例2)。/ 60以下の温度を維持して攪拌しながら13、14、15番 of 成分を添加

して製造した（比較製造例2）。

【0123】

【表2】

【表2】

番号	成分名	製造例2 (重量%)	比較製造例2 (重量%)
1	プロピレングリコールジカプリレート	6.5	6.5
2	水素化ポリイソブテン	11.5	11.5
3	ジメチコン	1.5	1.5
4	ベヘニルアルコール	0.7	0.7
5	ソルビタンセスキステアレート	0.5	0.5
6	グリセリルステアレート	0.3	0.3
7	ナトリウムアクリレート/ナトリウムアクリロイル ジメチルタウレートコポリマー	0.6	0.6
8	ポリソルベート60	1.0	1.0
9	ベントナイト	0.1	0.1
10	マイクロクリスタリンセルロース	2.5	2.5
11	ブチレングリコール	6.0	6.0
12	精製水	48.8	48.8
	製造例2	比較製造例2	-
13	実施例2の 有無機複合体	化学式4の有機化合物	20
14		TiO ₂	17
15		トリエタノールアミン	1
SPF (UVB 紫外線遮断指数)		31.9	23.4
PA (UVA 紫外線遮断指数)		16.1	11.2

【0124】

製造例2と比較製造例2で製造された日焼け止めクリームの紫外線遮断指数を確認するために、in-vitro SPF&PAテスト（モデル名：SPF290AS、メーカー：Optometrics社）を行った。3回繰り返し測定して得た平均値で示した。

【0125】

製造例3及び比較製造例3：O/W日焼け止めクリームの製造

実施例3で製造した有無機複合体を紫外線遮断剤として用いて、製造例3のO/W日焼け止めクリームを下記表3の組成及び含有量で製造した。そして、SPF及びPAの測定結果を表3に示した。

【0126】

比較製造例3は、実施例3の成分を使用せずに、各成分13、14、15番を混合する以外は製造例3と同様にして製造した。

【0127】

A：1～6番の成分を80の温度で加熱攪拌する。B：7～12番の成分も80の温度で加熱攪拌する。C：攪拌しながらB混合物にAの混合物を添加する。D：60以

下の温度を維持して攪拌しながら、実施例3の有無機複合体の成分を添加して製造した(製造例3)。/60以下の温度を維持して攪拌しながら13、14、15番の成分を添加して製造した(比較製造例3)。

【0128】

【表3】

[表3]

番号	成分名	製造例3 (重量%)	比較製造例3 (重量%)
1	プロピレングリコールジカプリレート	6.5	6.5
2	水素化ポリイソブテン	11.5	11.5
3	ジメチコン	1.5	1.5
4	ベヘニルアルコール	0.7	0.7
5	ソルビタンセスキステアレート	0.5	0.5
6	グリセリルステアレート	0.3	0.3
7	ナトリウムアクリレート/ナトリウム アクリロイルジメチルタウレートコポリマー	0.6	0.6
8	ポリソルベート60	1.0	1.0
9	ベントナイト	0.1	0.1
10	マイクロクリスタリンセルロース	2.5	2.5
11	ブチレングリコール	6.0	6.0
12	精製水	48.8	48.8
	製造例3	比較製造例3	-
13	実施例3の 有無機複合体	化学式4の 有機化合物	20
14		SiO ₂	4
15		トリエタノールアミン	13.9
	SPF (UVB 紫外線遮断指数)		2.1
	SPF (UVB 紫外線遮断指数)		22.4
	PA (UVA 紫外線遮断指数)		16.9
	PA (UVA 紫外線遮断指数)		14.2
			9.7

【0129】

製造例3と比較製造例3で製造された日焼け止めクリームの日焼け止め紫外線遮断指数を確認するために、in-vitro SPF&PAテスト(モデル名:SPF290AS、メーカー:Optometrics社)を行った。3回繰り返し測定して得た平均値で示した。

【0130】

製造例4~8及び比較製造例4~6:O/W日焼け止めクリームの製造

製造例1と同様にしてO/W日焼け止めクリームをそれぞれ製造するが、下記表4に示すように有無機複合体を異にしてO/W日焼け止めクリームをそれぞれ製造し、これに対するSPF及びPA測定結果を下記表4に示した。

【0131】

10

20

30

40

【表 4】

[表 4]

区分	有無機複合体	SPF (UVB 紫外線遮断指数)	PA (UVA 紫外線遮断指数)
製造例1	実施例1	27.4	17.2
製造例4	実施例4	28.2	16.3
製造例5	実施例5	31.5	15.1
製造例6	実施例6	26.9	16.7
製造例7	実施例7	23.5	14.0
製造例8	実施例8	24.8	14.5
比較製造例4	比較例1	19.5	12.1
比較製造例5	比較例2	28.5	15.8
比較製造例6	比較例3	18.2	10.6

10

【 0 1 3 2 】

20

表 4 の実験結果を考察すると、製造例 1 ~ 8 の場合は、SPF 20 以上、好ましくは 23 以上及び PA 13 以上、好ましくは 14.0 以上の優れた UVB 及び UVA に対する遮断指数を有することを確認することができた。これに対し、比較例 1 の有無機複合体を用いて製造した比較製造例 4 の日焼け止めクリームは、製造例 1 と比較して SPF 及び PA が急激に落ちるという問題を示した。そして、比較例 2 の有無機複合体を用いて製造した比較製造例 5 の日焼け止めクリームは、製造例 1 及び製造例 4 と比較して、SPF は優れるが、むしろ PA が大幅に減少するという問題があった。また、粒子サイズ 200 nm 超過の ZnO 粒子を用いて製造した有無機複合体を使用した比較製造例 6 の場合は、白濁現象が発生するという問題があるだけでなく、製造例 1 と比較して、全体的な紫外線遮断能力にも劣るという問題があった。

30

【 0 1 3 3 】

これらの実施例及び製造例によって本発明の有無機複合体が安定性に優れながらも広い領域の紫外線 (UV-A、UV-B) 遮断性に優れることが分かった。また、有機紫外線遮断剤と無機紫外線遮断剤をそれぞれ使用するよりも、有無機複合体が一層高い SPF と PA の数値を示した。

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

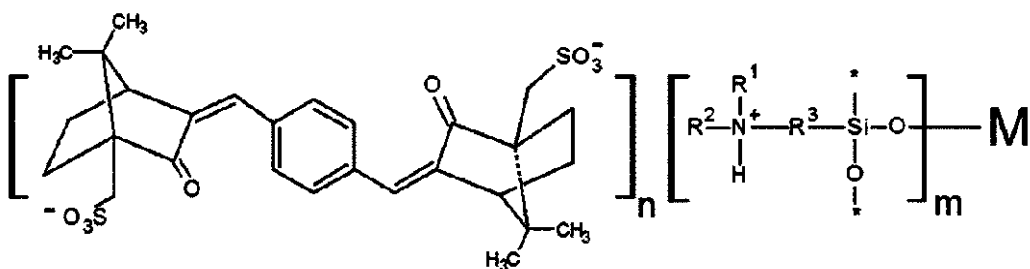
[1]

下記化学式 1 - 1 又は化学式 1 - 2 で表される化合物を含むことを特徴とする有無機複合体。

【化 5 1】

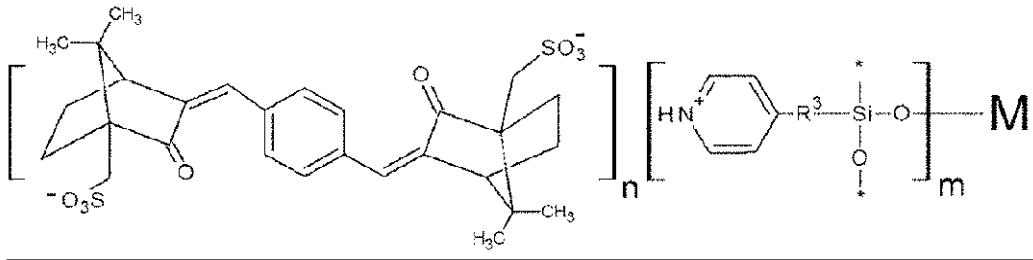
40

[化学式 1-1]



【化52】

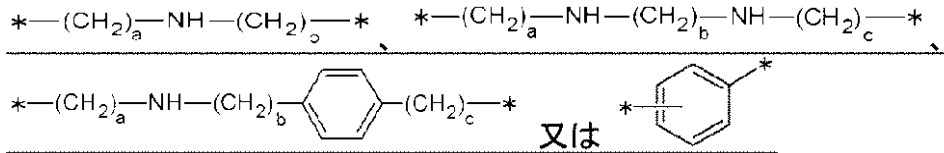
[化学式 1-2]



10

(前記化学式 1 - 1 及び化学式 1 - 2 中、R¹ 及び R² のそれぞれは独立して水素原子又は C¹ ~ C⁵ のアルキル基であり、R³ は C² ~ C¹⁰ のアルキレン基、

【化53】



であり、前記 a、b 及び c のそれぞれは独立して 1 ~ 10 の自然数であり、Si の * 表示された部分の連結基は隣接する O 及び C の中から選ばれた 1 種以上の隣接原子と結合し、O の * 表示された部分の連結基は隣接する Si と結合し、前記 n 及び m は 0.5 ~ 1.5 : 1 のモル比であり、前記 M は TiO₂ 粒子、SiO₂ 粒子及び ZnO 粒子の中から選ばれた 1 種以上を含む無機酸化物粒子である。) 20

[2]

化学式 1 - 1 及び化学式 1 - 2 の R¹ 及び R² のそれぞれは独立して水素原子又はメチル基であり、R³ は C² ~ C⁵ のアルキル基であり、前記 a、b 及び c のそれぞれは 1 ~ 5 の自然数であることを特徴とする請求項 1 に記載の有無機複合体。

[3]

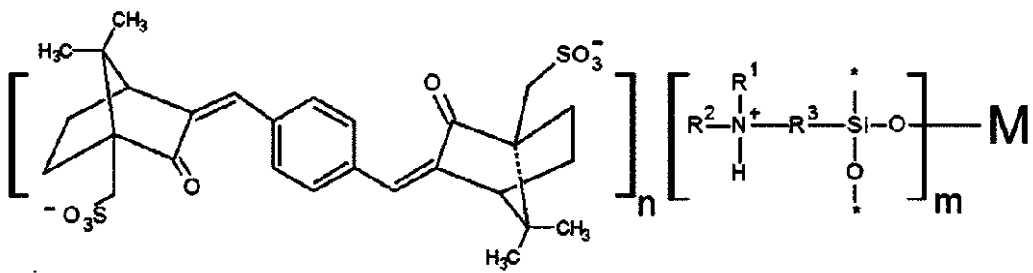
無機酸化物粒子、及び下記化学式 2 - 1 又は化学式 2 - 2 で表されるカップリング剤と反応させ、下記化学式 3 - 1 又は化学式 3 - 2 で表される化合物を製造する第 1 ステップと、 30

前記化学式 3 - 1 又は化学式 3 - 2 で表される化合物を pH 6.8 ~ 7.2 の溶媒に分散させて分散溶液を製造した後、下記化学式 4 で表される化合物を含む水溶液を、前記分散溶液に pH 6 ~ 6.5 となるまで滴加して反応溶液を製造する第 2 ステップと、

前記反応溶液を攪拌及び反応させ、下記化学式 1 - 1 又は化学式 1 - 2 で表される化合物を製造した後、これを濾過、洗浄及び乾燥させる第 3 ステップとを含む工程を行うことを特徴とする有無機複合体の製造方法。

【化54】

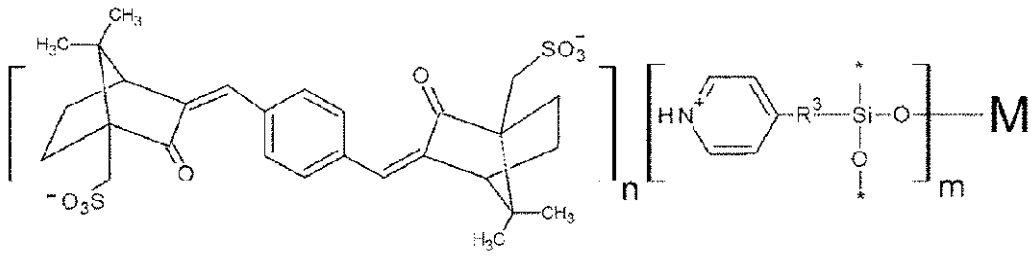
[化学式 1-1]



40

【化 5 5】

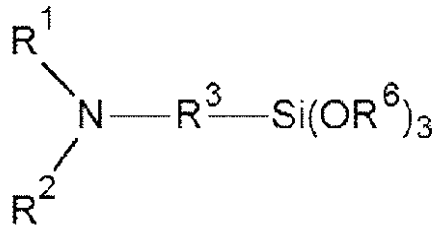
[化学式 1-2]



10

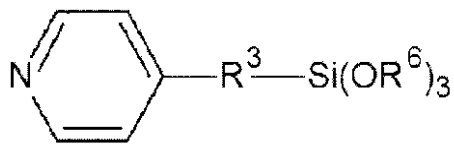
【化 5 6】

[化学式 2-1]



【化 5 7】

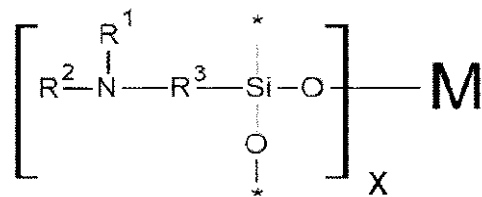
[化学式 2-2]



20

【化 5 8】

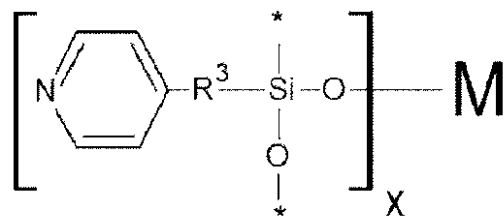
[化学式 3-1]



30

【化 5 9】

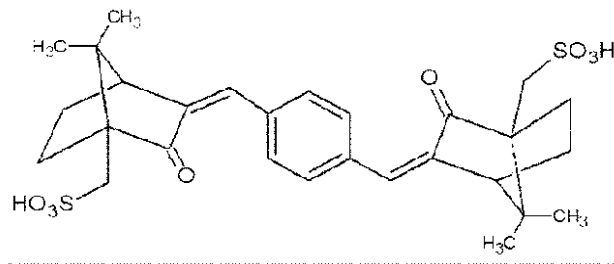
[化学式 3-2]



40

【化60】

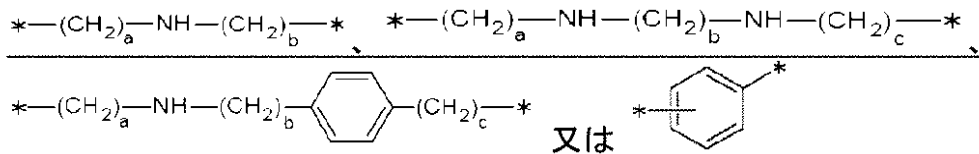
[化学式4]



10

(前記化学式1-1乃至化学式4中、 R^1 及び R^2 のそれぞれは独立して水素原子又はC1~C5のアルキル基であり、 R^3 はC2~C10のアルキル基、

【化61】



であり、 R^6 はC1~C5のアルキル基、C5~C10のシクロアルキル基又はフェニル基であり、前記a、b、cのそれぞれは独立して1~10の自然数であり、Siの*表示された部分の連結基は隣接するO及びCの中から選ばれた1種以上の隣接原子と結合し、Oの*表示された部分の連結基は隣接するSiと結合し、前記n及びmは0.5~1.5:1のモル比であり、m及びxはモル数であってMの質量1g当たり0.3~1.5mmolを満足する有理数であり、前記MはTiO₂粒子、SiO₂粒子及びZnO粒子の中から選ばれた1種以上を含む無機酸化物粒子である。)

20

[4]

前記無機酸化物粒子の平均粒径が10~200nmであることを特徴とする[3]に記載の有無機複合体の製造方法。

[5]

第2ステップは、アルゴンガスの下で、改質された無機酸化物粒子を含む無水トルエン溶液に、前記化学式2で表される化合物を投入し、10~20時間還流させて反応を行った後、反応生成物を濾過、洗浄及び乾燥させ、前記化学式3で表される化合物を製造することを特徴とする[3]に記載の有無機複合体の製造方法。

30

[6]

第3ステップの分散溶液は、溶媒50mlあたり、前記化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物5~17gを投入した後、攪拌して製造したことを特徴とする[3]に記載の有無機複合体の製造方法。

[7]

第3ステップの化学式4で表される化合物を含む水溶液は、化学式4で表される化合物30~40重量%及び残量の水を含むことを特徴とする[3]に記載の有無機複合体の製造方法。

40

[8]

第3ステップの化学式3-1又は化学式3-2で表される化合物100重量部に対して、化学式4で表される化合物を含む水溶液20~90重量部を使用することを特徴とする[3]に記載の有無機複合体の製造方法。

[9]

[1]又は[2]に記載の有無機複合体を含むことを特徴とする紫外線遮断剤。

[10]

グリセリルPABA、ドロメトリゾール、ジガロイルトリオレート、3-(4-メチルベンジリデン)カンファ、メンチルアントラニレート、ベンゾフェノン-3、ベンゾフ

50

エノン - 4、ベンゾフェノン - 8、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、シノキセート、オクトクリレン、オクチルジメチル P A B A、オクチルメトキシシンナメート、オクチルサリチレート、オクチルトリアゾン、パラアミノ安息香酸、2 - フェニルベンズイミダゾール - 5 - スルホン酸、ホモサレート、ドロメトリゾールトリシロキサン、ジナトリウムフェニルベンズイミダゾールテトラスルホネート、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン及びイソアミル - p - メトキシシンナメートの中から選ばれた 1 種以上を含む紫外線遮断物質をさらに含むことを特徴とする [9] に記載の紫外線遮断剤。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
A 6 1 K	8/46	(2006.01)	A 6 1 K	8/46	
A 6 1 Q	17/04	(2006.01)	A 6 1 Q	17/04	
C 0 7 C	309/24	(2006.01)	C 0 7 C	309/24	
C 0 7 F	3/06	(2006.01)	C 0 7 F	3/06	
C 0 7 F	7/28	(2006.01)	C 0 7 F	7/28	Z
C 0 7 F	7/18	(2006.01)	C 0 7 F	7/18	X
C 0 7 F	19/00	(2006.01)	C 0 7 F	19/00	
C 0 9 K	3/00	(2006.01)	C 0 9 K	3/00	1 0 4 Z
			C 0 9 K	3/00	1 0 4 B
			C 0 9 K	3/00	1 0 4 A

早期審査対象出願

(56) 参考文献 米国特許第 0 5 6 4 3 5 5 7 (U S , A)
特開平 0 8 - 2 2 5 5 8 2 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

A 6 1 K 8 / 0 0 - 8 / 9 9
A 6 1 Q 1 / 0 0 - 9 0 / 0 0
C 0 7 F 7 / 0 0 - 7 / 3 0
C 0 7 F 1 / 0 0 - 5 / 0 6
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
C 0 7 F 9 / 0 0 - 1 9 / 0 0
C 0 9 K 3 / 0 0 ; 3 / 2 0 - 3 / 3 2
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
C A p l u s / M E D L I N E / E M B A S E / B I O S I S (S T N)