(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07D 403/04

(11) 공개번호 특2001-0075501
(43) 공개일자 2001년08월09일

(21) 출원번호 10-2001-7004110
(22) 출원일자 2001년03월30일
번역문 제출일자 2001년03월30일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/06984
(86) 국제출원출원일자 1999년09월21일
(87) 국제공개번호 WO 2000/20388
(87) 국제공개일자 2000년04월13일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 감비아, 기네비쏘, 인도네시아, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 아랍에미리트, 탄자니아, 크로아티아, 인도, 그레나다, 코스타리카, 도미니카연방, 남아프리카, 미국,
AP ARIPO특허: 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨, 시에라리온, 탄자니아,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 98810993.0 1998년10월02일 EP(EP)

(71) 출원인 시바 스페셜티 케미칼스 홀딩 인크.
에프. 아. 프라저, 에른스트 알테르 (에. 알테르), 한스 페터 비틀린 (하. 페. 비틀린), 피. 랍 보프, 브이. 스펜글러, 페. 아에글러
스위스 체하-4057 바젤 클라이벡스트라쎄 141

(72) 발명자 칭크루돌프
스위스체하-4106테르빌넬켄슈트라쎄19
루터헬무트
독일-데-79639그렌차흐-비흘렌튀링거벡3아

(74) 대리인 이병호

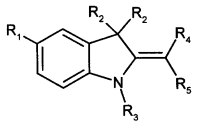
심사청구 : 없음

(54) 일광 차단제로서의 인돌린 유도체

요약

본 발명은 화학식 1의 인돌린 유도체의, 일광 차단제로서의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



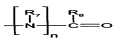
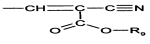
상기식에서,

R_1 은 수소, C_1 - C_5 - 알킬, C_1 - C_{18} - 알콕시 또는 할로겐이고,

R_2 는 C_1 - C_8 - 알킬, C_5 - C_7 - 사이클로알킬 또는 C_6 - C_{10} - 아릴이고,

R_3 은 C_1 - C_{18} - 알킬 또는 화학식 1a  의 잔기이고,

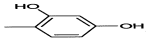
R_4 는 수소 또는 화학식 1b  의 잔기이고,

R_5 는 화학식 1c  의 잔기, C_1 - C_{18} - 알콕시 또는 화학식 1d  의 잔기이고,

R_6 은 및 R_7 는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_5 - 알킬이고,

R_8 은 수소, C_1 - C_5 - 알킬, C_5 - C_7 - 사이클로알킬, 페닐 또는 페닐 - C_1 - C_3 - 알킬이고,

R_9 는 C_1 - C_{18} - 알킬이고,

X는 할로겐, 화학식 1e  의 잔기 또는 화학식 1f  의 잔기이고,

n은 0 또는 1이다

색인어

인돌린 유도체, 일광 차단제, 아미드, 자와선 차단 물질, 모발

명세서

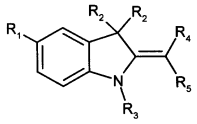
본 발명은 인돌린 유도체 및 이의 일광 차단제로서의 용도에 관한 것이다.

인돌린 화합물은 색소화학으로부터 공지되어 있고 여기서 중간물질 또는 출발물질로서의 역할을 한다. 인독실은 예를 들면 공업적 인디고 합성에서는 중간물질로서 형성된다. 트리메틸-2-메틸렌인돌린(피셔 염기)은 폴리메틴 염료 제조의 출발 화합물로 사용된다.

놀랍게도, 특정 인돌린 유도체들이 일광 차단제로서 적합하다는 것을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 다음 화학식 1의 인돌린 유도체의 일광 차단제로서의 용도에 관한 것이다.

화학식 1



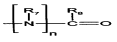
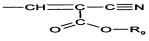
상기식에서,

R_1은 수소, C_1-C_5-알킬, C_1-C_{18}-알콕시 또는 할로겐이고,

R_2는 C_1-C_8-알킬, C_5-C_7-사이클로알킬 또는 C_6-C_{10}-아릴이고,

R_3은 C_1-C_{18}-알킬 또는 화학식 1a  의 잔기이고,

R_4는 수소 또는 화학식 1b  의 잔기이고,

R_5는 화학식 1c  의 잔기, C_1-C_{18}-알콕시 또는 화학식 1d  의 잔기이고,

R_6 및 R_7는 서로 독립적으로 수소 또는 C_1-C_5-알킬이고,

R_8은 수소, C_1-C_5-알킬, C_5-C_7-사이클로알킬, 페닐 또는 페닐-C_1-C_3-알킬이고,

R_9는 C_1-C_{18}-알킬이고,

X는 할로겐, 화학식 1e  의 잔기 또는 화학식 1f  의 잔기이며,

n은 0, 또는 1이다.

C_1 - C_{18} - 알킬은 직쇄 또는 측쇄 알킬 잔기, 예를 들면 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 2급 부틸, 3급 부틸, 아밀, 이소아밀, 3급 아밀, 헥실, 헵틸, 옥틸, 이소옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실 또는 옥타데실이다.

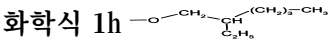
C_1 - C_{18} - 알콕시는, 예를 들면 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 2급 부톡시, 3급 부톡시, 아밀옥시, 이소아밀옥시, 3급 아밀옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 이소옥틸옥시, 노닐옥시, 데실옥시, 운데실옥시, 도데실옥시, 테트라데실옥시, 펜타데실옥시, 헥사데실옥시, 헵타데실옥시 또는 옥타데실옥시이다.

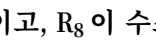
할로겐은 불소 또는 브롬, 특히 염소이다.

C_5 - C_7 - 사이클로알킬은, 예를 들면 사이클로펜틸, 사이클로헵틸, 특히 사이클로헥실을 의미한다.

C_6 - C_{10} - 아릴은 페닐 또는 나프틸을 의미한다.

바람직하게는, R_5가 화학식 1g  의 잔기를 의미하고, R_8이 수소, C_1 - C_5 - 알킬 또는 페닐, 특히 수소 또는 메틸인 본 발명의 화학식 1의 화합물이 사용된다.

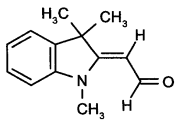
또한, R_5가 C_1 - C_{18} - 알콕시, 및 특히 화학식 1h  의 잔기인 화학식 1의 화합물이 사용된다.

또한, R_5가 화학식 1i  의 잔기이고, R_8이 수소 또는 메틸인 화학식 1의 화합물에 관한 것이다.

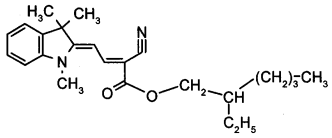
또한, R_3가 C_3 - C_{18} - 이소알킬인 화학식 1의 화합물도 관심의 대상이다.

본 발명에 따라 사용되는 예시적 화합물에는 다음 화학식들에 해당하는 것이다:

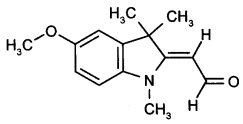
화학식 2



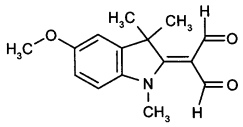
화학식 3



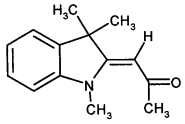
화학식 4



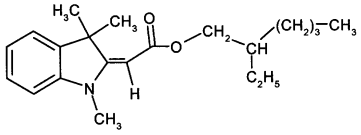
화학식 5



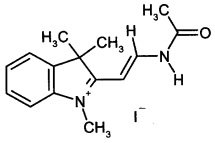
화학식 6



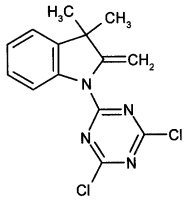
화학식 7



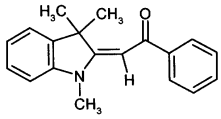
화학식 8



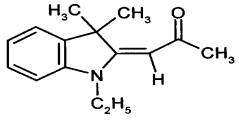
화학식 9



화학식 10



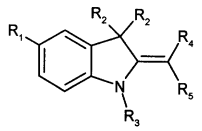
화학식 11



화학식 1 내지 11의 화합물들은 일부는 공지의 화합물이지만 신규 화합물도 있다.

신규 화합물은 다음 화학식 12의 화합물에 해당하는 것이다:

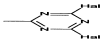
화학식 12



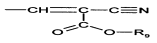
상기식에서

R_1 은 수소, C_1 - C_5 - 알킬, C_1 - C_5 - 알콕시 또는 할로겐이고,

R_2 는 C_1 - C_5 - 알킬, C_5 - C_7 - 사이클로알킬 또는 C_6 - C_{10} - 아릴이고,

R_3 은 C_1 - C_5 - 알킬 또는 화학식 1a  의 잔기이고,

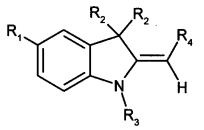
R_4 는 수소 또는 화학식 1b  의 잔기이고,

R_5 는 C_5 - C_{18} - 알콕시, 화학식 1b의 잔기 또는 화학식 1d  (여기서, R_9 는 C_5 - C_{18} - 알킬이다)의 잔기이고,

R_4 와 R_5 는 화학식 1b의 잔기이다.

본 발명에 따라 사용되는 인돌린 유도체의 제조는 본래 공지된 방법으로 다음 화학식 (13)의 인돌린 화합물(피셔 염기)을 대응하는 산 염화물 또는 CH-산 화합물과 축합시킴으로써 화학식 1의 화합물을 수득한다.

화학식 13



반응 전환은 보통 20 내지 110℃의 온도에서, 예를 들면 석유에테르, 톨루엔, 크실렌, 크실렌 이성체 혼합물과 같은 불활성 용제 또는 CH_2Cl_2 와 같은 할로겐화 탄화수소의 존재하에서 행해진다. 그러나 반응은 용제 부재하에 수행될 수도 있다. 반응은 보통 수분 걸리지만 수시간에 이르기까지 걸릴 수도 있다.

화학식 1의 화합물은 특히 UV-필터로서, 즉 자외선에 민감한 유기 물질을 보호하는데, 특히 사람과 동물의 피부 및 모발을 자외선의 손상적 영향으로부터 보호하는데 적당하다. 그래서 이들 화합물은 화장, 의약 및 수의학적 조성물 중의 일광 차단제 성분으로서 적합하다. 이들 화합물은 용해되어서도 또한 미크론화 상태(극미립자 상태)로도 사용될 수 있다.

추가의 본 발명의 목적은 화학식 1의 화합물을 함유하는 화장 조성물을 제조하는 것이다.

화장적 이용을 위해서는, 이들 일광 차단제는 - 이들이 수용성이 아닌 한 - 통상 0.02 내지 2㎛, 바람직하게는 0.05 내지 1.5㎛, 완전히 특별하게는 0.1 내지 1.0㎛의 범위 평균 입자를 갖는다. 본 발명의 불용성 일광 차단제는 통상적 방법, 예를 들면 노즐 밀, 볼 밀, 진동 밀 또는 햄머 밀의 사용에 의한 분쇄에 의해 목적하는 입자 크기에 도달될 수 있다. 바람직하게는 분쇄는, UV-흡수제에 대해, 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 0.5 내지 15중량%의 분쇄 조제, 예를 들면 알킬화-비닐피롤리돈-중합체, 비닐피롤리돈-비닐아세테이트-공중합체, 아실글루타메이트, 알킬폴리글루코시드 또는 특히 포스포리피드의 존재하에 수행된다.

일광 차단제는 또한 건조 분말 형태로 사용될 수도 있다. 이를 위해서는 일광 차단제를 진공 미분쇄, 역류분무 건조 등과 같은 공지의 미분쇄 공정을 수행한다. 이들 분말은 0.1nm 내지 2㎛의 입자 크기를 갖는다. 응집화 과정을 방지하기 위해, 일광 차단제는 미분화 공정 전에 표면활성 화합물, 예를 들면 음이온, 비이온 또는 양쪽 이온성 세제로, 예를 들면 인지질 또는 PVP, 아크릴레이트 등과 같은 공지의 중합체로 피복되게 한다.

화장 조성물은 본 발명에 의한 자외선 흡수제 외에 다시 하기 물질 부류 중의 하나 또는 수종의 자외선 차단 물질을 함유할 수 있다:

1. p-아미노벤조산 유도체, 예를 들면 4-디메틸아미노벤조산-2-에틸헥실에스테르,

2. 살리실산 유도체, 예를 들면 살리실산-2-에틸헥실에스테르,

3. 벤조페논 유도체, 예를 들면 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논 및 이의 설폰산 유도체,

4. 디벤조일메탄 유도체, 예를 들면 1-(4-3급-부틸페닐)-3-(4-메톡시페닐)프로판-1,3-디온,

5. 디페닐아크릴레이트, 예를 들면 2-에틸헥실-2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트 및 3-(벤조푸라닐)-2-시아노아크릴레이트,

6. 3-이미다졸-4-일-아크릴산 및 -에스테르,

7. 벤조푸란 유도체, 특히 2-(p-아미노페닐)벤조푸란 유도체(EP-A-제582,189호, US-A-제5,338,539호, US-A-제5,518,713호 및 EP-A-제613,893호에 기재되어 있음),

8. 중합체 자외선 흡수제, 예를 들면 벤질리덴말로네이트 유도체(EPA-A-제709,080호에 기재되어 있음),

9. 신남산 유도체, 예를 들면 US-A-제5,601,811호 및 WO 제97/00851호에 기재되어 있는 4-메톡시신남산-2-에틸헥실에스테르 및 이소아밀에스테르 또는 신남산 유도체,

10. 캄포르 유도체, 예를 들면 3-(4'-메틸)벤질리덴-보르난-2-온, 3-벤질리덴-보르난-2-온, N-[2(및 4)-2-옥시보른-3-일리덴-메틸)-벤질]아크릴아미드-중합체, 3-(4'-트리-메틸암모늄)-벤질리덴-보르난-2-온 메틸설페이트, 3,3'-(1,4-페닐렌디메틴)-비스(7,7-디메틸-2-옥소-비사이클로-[2,2,1]헵탄-1-메탄설폰산) 및 염, 3-(4'-술포)벤질리덴-보르난-2-온 및 염,

11. 트리아닐리노-s-트리아진 유도체, 예를 들면 2,4,6-트리아닐린-(p-카르보-2'-에틸-1'-옥시)-1,3,5-트리아진 및 US-A-제5,332,568호, EP-A-제517,104호, EP-A-제507,891호, WO 제93/17002호 및 제EP-A-570,838호에 개시되어 있는 자외선 흡수제,

12. 2-하이드록시페닐-벤조트리아졸 유도체,

13. 2-페닐벤즈이미다졸-5-설폰산 및 이의 염,

14. 메틸-o-아미노벤조에이트,

15. 무기 미세안료, 예를 들면 TiO_2 (상이하게 피복됨),

16. N-치환된 벤즈이미다졸, 예를 들면 EP-A-제0,843,995호에 기재되어 있는 화합물,

17. 하이드록시페닐벤즈트리아졸 및 유도체, 특히 실록산 유도체,

18. 옥산닐리드 유도체의 실록산, 예를 들면 EP-A-제0,712,856호에 기재되어 있는 화합물.

문헌[참조: " Sunscreens" , Eds. N.J.Lowe, N.A.Shaath, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel or Cosmetics & Toiletries (107), 50ff (1992)]에 기재되어 있는 자외선 흡수제도 추가의 자외선 차단 물질로서 본 발명에 의한 조합물(제제)에 사용될 수 있다.

또한 본 발명에 의한 화장 조성물은, 공지의 산화 방지제, 예를 들면 아미노산(예: 글리세린, 히스티딘, 티로신, 트립토판), 이의 유도체, 펩티드(예: 카르노신), 이의 유도체, 비타민 E 및 비타민 A, 이들의 유도체, 비타민 C의 유도체, 카로티노이드, 플라바노이드, 이의 유도체, 우비퀴논 또는 HALS(장해 아민 광 안정화제; " Hindered Amine Light Stabilizer")화합물과 함께 사용될 수도 있다.

이러한 화장 조성물은, 조성물 전체 중량에 대해, 화학식 (1)의 일광 차단제 또는 일광 차단제와 화장적으로 허용되는 보조제의 혼합물 0.1 내지 15중량%, 바람직하게는 0.5 내지 10중량%를 함유할 수 있다.

화장 조성물의 제조는, 통상적 방법에 의해 예를 들면 개별 성분들을 단순히 함께 교반함에 의해, 특히 OMC, 살리실산-이소옥틸에스테르 등과 같은 이미 공지된 자외선 흡수제의 용해성을 이용하여 교반함으로써, 자외선 흡수제(들)와 보조제를 물리적으로 혼합함에 의해 행해질 수 있다.

화장 조성물은 유중수 에멀젼 또는 수중유 에멀젼으로, 알코올 중 유 로숀으로, 이온 또는 비이온 양쪽성 지질의 발포성 분산물로서, 겔, 고체 봉으로서, 또는 에어로졸 제형으로 제조할 수 있다.

유중수 에멀젼 또는 수중유 에멀젼의 경우, 화장적으로 허용되는 보조제는 바람직하게는 5 내지 50중량%의 유 상, 5 내지 20중량%의 유화제 및 30 내지 90중량%의 물을 함유한다. 유 상은 화장 조성물에 적합한 여러 기름, 예를 들면 일종 또는 수종의 탄화수소, 왁스, 천연유, 실리콘 오일, 지방산 에스테르, 또는 지방 알코올을 함유할 수 있다. 바람직하게는 모노- 또는 폴리올은 에탄올, 이소프로판올, 프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 글리세린, 및 소르비톨이다. 일종 또는 수종의 알킬카르복실산의 2가 및/또는 3가 금속 염(알칼리토금속, Al^{+3} 등)이 사용될 수도 있다.

화장 조성물에서, 통상적으로 사용가능한 각 유화제와 같은 일종 또는 수종의 천연 유도체의 에톡실화 에스테르(예: 수소화 비버유의 폴리에톡실화 에스테르), 또는 예를 들면 실리콘폴리올과 같은 실리콘오일-유화제, 경우에 따라 에톡실화된 지방산 비누, 지방 알코올 또는 지방산 및 이의 폴리옥시에틸렌 유도체, 경우에 따라 에톡실화된 소르비탄 에스테르, 에톡실화 지방산, 또는 지방산에스테르, 또는 에톡실화 글리세라이드가 사용될 수 있다.

추가의 적합한 유화제는, 다가 알코올의 부분 지방산 에스테르, 예를 들면 글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 글리세린, 소르비톨 및 펜타에리트리톨, 그리고 난백-지방산-축합생성물 및 라놀린 유도체, 알킬 카르복실산의 염, 알킬 설페이트, 알킬 설포네이트 또는 폴리글리콜에테르이다. 추가로 음이온 활성 유화제와 비이온 유화제의 혼합물 또는 여러 HLB치를 가진 순수 비이온 계면활성 물질들의 혼합물이 사용될 수도 있다. 지방 알코올 글리콜 에스테르, 지방산 폴리글리콜에테르 또는 옥시에틸화 지방의 혼합물도 사용될 수 있다.

화장 조성물은 추가 성분들, 예를 들면 유화제, 유화 안정화제, 피부 보습제, 피부 갈색화 촉진제, 증점제(예: 크산탄), 습기 보존제(예: 글리세린), 보존제, 향료 및 색소를 함유할 수 있다.

본 발명에 의한 화장 조성물은 여러 화장제를 포함하고, 특히 예를 들면 다음 제제들이 고려될 수 있다:

- 피부 보호제, 예를 들면 단편형 또는 액체 비누, 합성세제 또는 세척 페이스트 형태의 피부 세척 및 세정제,

- 목욕 제제, 예를 들면 액상(발포성 목욕제, 유제, 샤워 제제) 또는 고체상 목욕용 제제, 예를 들면 목욕 정제 및 목욕염,

- 피부 보호제, 예를 들면 피부 에멀젼, 다중 유화제 또는 피부 오일,

- 장식성 신체 보호제, 예를 들면 일상 또는 파우더 크림, 안면 파우더(이완형 및 압축형), 루즈 또는 크림 화장품, 눈 영양제와 같은 안면 화장품, 예를 들면 안검 그늘 제제, 마스카라, 아이라이너, 눈 크림, 눈 고정 크림, 입술 보호제, 예를 들면 립 스틱, 립 글라스, 입술 윤곽 스틱, 손톱 보호제, 예를 들면 네일 라커, 네일 라커 제거제, 네일 경화제, 또는 손톱 밑동 살 제거제,

- 은밀부 보호제, 예를 들면 은밀부 세척 로숀 또는 이의 스프레이,

- 발 보호제, 예를 들면 발 목욕용 제, 발 파우더, 발 크림 및 발 향유, 특수 방취제 및 발한억제제 또는 각질 제거제,

- 일광 차단제, 예를 들면 일광 유제, 일광 로숀, 일광 크림, 일광 오일, 일광 차단제 또는 내열제, 사전 태닝제, 또는 일광 후 제제,

- 피부 태닝제, 예를 들면 셀프 태닝 크림,

- 색소 제거제, 예를 들면 피부 표백제 또는 피부 백화제,

- 방충제(발수제), 예를 들면 방충 오일, 방충 로숀, 방충 스프레이 또는 방충 스틱,

- 탈취제, 예를 들면 탈취 스프레이, 펌프 스프레이, 탈취 겔, 탈취 스틱 또는 탈취 롤러,

- 발한억제제, 예를 들면 발한억제 스틱, 발한억제 크림 또는 발한억제 롤러,

- 세정제 및 피부 오염 방지제, 예를 들면 합성세제(고체 및 액체), 필링(peeling) 제제, 스크럽(scrub) 제제 또는 필링 마스크,

- 화학약품 형태의 모발 제거제(탈모제), 예를 들면 모발 제거 분말, 액상 탈모제, 크림상 탈모제, 페이스트상 탈모제, 겔형 탈모제 또는 에어로졸 발포체,

- 면도제, 예를 들면 면도 비누, 발포성 면도 크림, 비발포성 면도 크림, 면도 발포체, 면도 겔, 건조 면도용 면도전 제제, 면도 사후제 또는 면도 사후 로숀,

- 방향제, 예를 들면 향수(콜론, 화장수, 향수, 화장향수, 향료), 방향유 또는 방향 크림,

- 치아용 제제, 의치용 제제 및 구강보호용 제제, 예를 들면 치아 크림, 겔-치아 크림, 치약, 농축 구강용수, 안티 플라크 구강소독제, 의치 세정제 또는 의치 부착제,

- 모발 처리 화장제, 예를 들면 발포성 샴푸형 모발 세척제, 모발 콘디쇼닝제, 모발 보호제, 예를 들면 전처리제, 모발

수, 조발 크림, 조발 겔, 포마드, 모발 세척제, 치료용 찜질제, 모발 집중치료제, 모발 변형제, 예를 들면 파마(고온 파마, 보통 파마, 저온 파마)를 지속시키기 위한 파마제, 모발 평활제, 액상 모발 세팅제, 모발 발포체, 모발 스프레이, 블론디제, 예를 들면 과산화수소제, 증백 샴푸, 블론디 크림, 블론디 파우더, 블론디 페이스트 또는 블론디 오일, 일시, 반영구 또는 영구 모발 염색제, 자기 산화 색소를 가진 제제 또는 천연 모발 염색제, 예를 들면 헤나(염료) 또는 카밀레.

상기한 조합물은 여러 투여 형태로 존재할 수 있으며, 예를 들면,

- W/O-(유중수), O/W-(수중유), O/W/O-, W/O/W-, PIT- 및 온갖 종류의 마이크로 에멀젼으로서의 액상 조합물의 형태로,

- 겔의 형태로,

- 유제, 크림, 밀크 또는 로숀의 형태로,

- 분말, 라커, 정제 또는 메이크 업의 형태로,

- 스틱의 형태로,

- 스프레이(구동가스에 의한 스프레이 또는 펌프 스프레이) 또는 에어로졸의 형태로,

- 발포체 형태로 또는

- 페이스트의 형태로 존재할 수 있다.

당해 화장 조합물은 인간 피부를 태양광의 손상적 영향으로부터 탁월하게 보호하는 것이 특징이다.

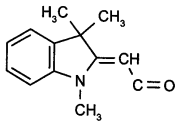
실시예

이하의 실시예에서 퍼센트는 중량 기준이고 량은 순수 물질을 기준으로 한 것이다.

제조 실시예:

실시예 1:10g의 2-(1,3,3-트리메틸-인돌린-2-일렌)-아세트알데하이드(="피셔" 염기 알데하이드; 공업용)를 환류 하에 250 ml의 석유에테르(비점 범위 80 내지 110℃)에 용해시킨다. 1g의 여과 보조제에 의해 청정여과하고 교반하에 서서히 냉각시킨다. 16시간 후 25℃에서 여과하고 건조시킨다. 이어서, 담황색의 순수한 다음 화학식의 결정 6g을 수득한다:

화학식 101



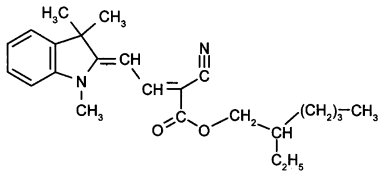
융점 105-106℃.

ε="34520" l/(mol/cm) (에탄올 중 λ_{max} ="341nm에서)

광안정도 $t_{1/2}$ ="208" 시간

실시예 2:5g의 2-(1,3,3-트리메틸-인돌린-2-일렌)-아세트알데하이드(="피셔" 염기 알데하이드)를 50 ml의 톨루엔에 용해시킨다. 이어서, 5 방울의 피페리딘 및 0.5g의 100% 아세트산을 가하고 5g의 시안아세트산-2-에틸에스테르와 혼합 접촉시키고 환류하에 100 내지 110℃에 유지시킨다. 이 온도에서 3시간 동안 유지시키고 이때에 발생하는 물을 원심분리기에 의해 분리 제거한다. 이어서, 톨루엔을 대부분 증류 제거하고 잔사를 80ml의 석유에테르(비점 범위 80-110℃)에 열간 용해시키고 청정여과한다. 서서히 냉각함으로써 다음 화학식의 화합물이 결정으로 석출되고, 이를 25℃에서 여과한다. 건조 후 융점이 75-77℃인 7.1g의 황색 결정을 수득한다.

화학식 102



ε ="62081" l/(mol/cm) (에탄올 중 λ_{max} ="341nm에서)

C_{24} H_{22} N_2 O_2 [%]에 대한 원소 분석;

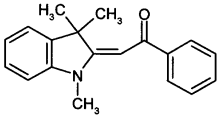
C H N O

계산치75.75 8.48 7.37 8.41

실측치75.7 8.5 7.4 8.6

실시예 3:17.3g의 1,3,3-트리메틸-2-메틸렌-인돌린(="피셔" 염기 알데하이드)를 30 ml의 염화메틸렌에 용해시키고 반 시간에 20-32℃에서 14g의 염화벤조일을 적가한다. 반응물을 45℃로 가열하고 이 온도를 30분 동안 유지하고 25℃로 냉각시키고 침전된 생성물-염화수소를 여과한다. 적색 여액을 농축 건조시키고 30 ml 아세톤/3 ml 물의 혼합물로부터 재 결정시킨다. 다음 화학식의 화합물 8.7g을 변색된 황색의 결정으로 수득한다.

화학식 103



융점 133-134℃.

ε ="29247" l/(mol/cm) (디옥산 중 λmax="377nm에서)

적용 실시예:

실시예 4: O/W 로숀의 제조

INCI 명칭	%
폴리글리세릴-3-메틸글루코스 디스테아레이트	3.0
데실 올레에이트	7.2
이소프로필 팔미테이트	7.0
카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드	8.4
화학식(103)의 화합물	4.0
옥틸 메톡시신나메이트	5.0
글리세롤	3.0
페녹시에탄올 & (메틸,에틸,프로필 및 부틸)파라벤	0.5
탈이온수	60.9
카르보머(Carbomer)	0.2
이소프로필 팔미테이트	0.8
NaOH(10%)	필요에 따름

유 상과 수 상을 별도로 75-80℃로 가열하고 주의 깊게 합한다. 이어서, 강렬한 균질화 및 약한 교반하 실온으로의 냉각시킨다.

광측정 분석기(Optometrics SPF-290 Analyzer)(투명한 필름에서 2㎕/㎠)에 의해 시험관내-SPF 15를 구입한다. UVA-보호에 관한 호주 기준(호주/뉴질랜드 기준, 15/NZS 2604: 1993)을 만족시킨다.

실시예 5: O/W 에멀젼의 제조

	INCI 명칭	%
A	폴리글리세릴-3-메틸글루코스 디스테아레이트	2.5
	데실 올레에이트	7.7
	이소프로필 팔미테이트	7.0
	비타민 E 아세테이트	1.5
	카프릴릭/카프릭 트리글리세라이드	9.5
	비스-옥틸페놀 메톡시페닐 트리아진	3.0
	화학식(101)의 화합물	3.5
B	글리세롤	3.0
	페녹시에탄올 & (메틸,에틸,프로필 및 부틸)파라벤	0.5
	탈이온수	64.3
C	카르보머(Carbomer)	0.2
	이소프로필 팔미테이트	0.8
E	NaOH(10%)	필요에 따름

상 C를 상 D와 합한 다음, 상 A와 상 B를 별도로 75-80℃로 가열하고, 주의 깊게 합하여 균질화시킨다. 서서히 교반하면서 냉각한 후 E에 의해 pH를 7에 조절한다.

광측정 분석기(Optometrics SPF-290 Analyzer)(투명한 필름에서 2㎕/㎠)에 의해 시험관내-SPF 18을 구입한다. UVA-보호에 관한 호주 기준(호주/뉴질랜드 기준, 15/NZS 2604: 1993)을 만족시킨다.

실시예 6: W/O 에멀젼의 제조

INCI-명칭	% w/w
PEG-30 디폴리하이드록시-스테아레이트	3.50
PEG-22/ 도데실 글리콜 공중합체	1.50
미소결정성 왁스	1.00
수소화 피마자 유	1.00
마그네슘 스테아레이트	1.00
옥틸 스테아레이트	15.00
코코 글리세라이드	2.00
광유	3.00
페녹시에탄올 및 (메틸,에틸,프로필 및 부틸)파라벤	1.00
옥틸 메톡시신나메이트	5.00
디메티콘	0.10
탈이온수	49.90
알란토인	0.10
황산마그네슘	1.00
화학식(102)의 화합물	5.00
프로필렌 글리콜	4.00
메틸렌-비스-벤조트리아졸릴 테트라메틸부틸페놀(pH 5.5)	6.00

유 상과 수 상을 별도로 75-80℃로 가열하고 주의 깊게 합한다. 이어서, 강렬한 균질화 및 약한 교반하에 실온으로의 냉각을 수행한다. 수득한 에멀젼에 메틸렌 비스-벤조트리아졸릴 테트라메틸부틸페놀을 교반하에 가한다.

광측정 분석기(Optometrics SPF-290 Analyzer)(투명한 필름에서 2㎕/㎠)에 의해 시험관내-SPF 24를 구입한다.

실시예 7: W/O 에멀젼의 제조

INCI-명칭	조성물(A),%	조성물(B),%
메톡시 PEG-22/도데실 글리콜 공중합체	3.00	3.00
PEG-22/ 도데실 글리콜 공중합체	3.00	3.00
하이드록시옥타코사닐 하이드록시스테아레이트	3.00	3.00
옥틸 스테아레이트	15.00	15.00
코코 글리세라이드	2.00	2.00
광유	3.00	3.00
페녹시에탄올 및 (메틸,에틸,프로필 및 부틸)파라벤	1.00	1.00
옥틸 메톡시신나메이트	4.00	5.00
디메티콘	0.20	0.10
탈이온수	47.70	43.80
알란토인	0.10	0.10
화학식(102)의 화합물	5.00	4.00
황산마그네슘	1.00	1.00
프로필렌 글리콜	4.00	4.00
메틸렌-비스-벤조트리아졸릴 테트라메틸부틸페놀(pH 5.5)(50% 현탁액)	8.00	12.00

유 상과 수 상을 별도로 75-80℃로 가열하고 주의 깊게 합한다. 이어서, 강렬한 균질화시킨 다음, 약한 교반하에 실온으로의 냉각시킨다. 수득한 에멀젼에 메틸렌 비스-벤조트리아졸릴 테트라메틸부틸페놀을 교반하에 첨가한다.

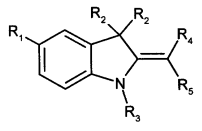
광측정 분석기(Optometrics SPF-290 Analyzer)(투명한 필름에서 2㎕/㎠)에 의해 시험관내-SPF 값 20(A) 및 28(B)를 구입한다. UVA-보호에 관한 호주 기준(호주/뉴질랜드 기준, 15/NZS 2604: 1993)을 만족시킨다

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1의 인돌린 유도체의, 일광 차단제로서의 용도.

화학식 1



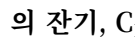
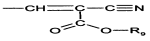
상기식에서,

R_1 은 수소, C_1 - C_5 - 알킬, C_1 - C_{18} - 알콕시 또는 할로겐이고,

R_2 는 C_1 - C_8 - 알킬, C_5 - C_7 - 사이클로알킬 또는 C_6 - C_{10} - 아릴이고,

R_3 은 C_1 - C_{18} - 알킬 또는 화학식 1a  의 잔기이고,

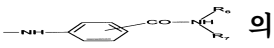
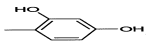
R_4 는 수소 또는 화학식 1b  의 잔기이고,

R_5 는 화학식 1c  의 잔기, C_1 - C_{18} - 알콕시 또는 화학식 1d  의 잔기이고,

R_6 및 R_7 은 서로 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_5 - 알킬이고,

R_8 은 수소, C_1 - C_5 - 알킬, C_5 - C_7 - 사이클로알킬, 페닐 또는 페닐 - C_1 - C_3 - 알킬이고,

R_9 는 C_1 - C_{18} - 알킬이고,

X는 할로겐, 화학식 1e  의 잔기 또는 화학식 1f  의 잔기이며,

n은 0 또는 1이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 화학식 1에서, R_5 가 화학식 1g 의 잔기이고, R_8 이 수소, C_1 - C_5 - 알킬 또는 페닐임을 특징으로 하는 용도.

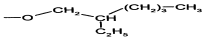
청구항 3.

제2항에 있어서, R_8이 수소 또는 메틸임을 특징으로 하는 용도.

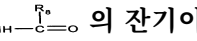
청구항 4.

제2항에 있어서, R_5가 C_1 - C_{18} - 알콕시임을 특징으로 하는 용도.

청구항 5.

제4항에 있어서, R_5가 화학식 1h  의 잔기임을 특징으로 하는 용도.

청구항 6.

제1항에 있어서, R_5가 화학식 1i  의 잔기이고, R_8이 수소 또는 메틸임을 특징으로 하는 용도.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 한 항에 있어서, R_3이 C_3 - C_{18} - 이소알킬임을 특징으로 하는 용도.

청구항 8.

사람 및 동물의 모발과 피부를 자외선의 손상적 영향으로부터 보호하기 위한 화학식 1의 화합물의 용도.

청구항 9.

제1항에서 정의한 화학식 1의 화합물과 화장적으로 허용되는 담체 또는 보조 물질을 함유하는 화장 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 추가의 자외선 차단 물질을 함유함을 특징으로 하는 조성물.

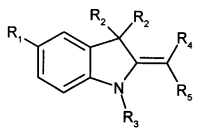
청구항 11.

제9항 또는 제10항에 있어서, 추가의 자외선 차단 물질로서, 트리아진, 옥사닐리드, 트리아졸 또는 비닐 그룹을 포함하는, 아미드 또는 신남산아미드를 함유함을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

화학식 12의 화합물.

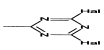
화학식 12

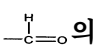


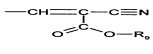
상기식에서,

R_1 은 수소, C_1 - C_5 - 알킬, C_1 - C_5 - 알콕시 또는 할로겐이고,

R_2 는 C_1 - C_5 - 알킬, C_5 - C_7 - 사이클로알킬 또는 C_6 - C_{10} - 아릴이고,

R_3 은 C_1 - C_5 - 알킬 또는 화학식 1a  의 잔기이고,

R_4 는 수소 또는 화학식 1b  의 잔기를 의미하고,

R_5 는 C_5 - C_{18} - 알콕시, 화학식 1b의 잔기 또는 화학식 1d  의 잔기이고,

R_9 는 C_1 - C_{18} - 알킬이고,

R_4 및 R_5 는 화학식 1b의 잔기이다.