

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6096898号
(P6096898)

(45) 発行日 平成29年3月15日 (2017.3.15)

(24) 登録日 平成29年2月24日 (2017.2.24)

(51) Int. Cl.		F I	
A 6 1 K	8/81	(2006.01)	A 6 1 K 8/81
A 6 1 K	8/29	(2006.01)	A 6 1 K 8/29
A 6 1 K	8/891	(2006.01)	A 6 1 K 8/891
A 6 1 Q	1/02	(2006.01)	A 6 1 Q 1/02

請求項の数 19 (全 69 頁)

(21) 出願番号	特願2015-521149 (P2015-521149)	(73) 特許権者	391023932 ロレアル
(86) (22) 出願日	平成24年7月13日 (2012.7.13)		フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
(65) 公表番号	特表2015-522065 (P2015-522065A)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(43) 公表日	平成27年8月3日 (2015.8.3)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/068526	(74) 代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(87) 国際公開番号	W02014/010100	(72) 発明者	ロマン・タシヨン 神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 ケーエスピーアールアンドディービー1113 日本ロレアル株式会社内
(87) 国際公開日	平成26年1月16日 (2014.1.16)		
審査請求日	平成27年6月15日 (2015.6.15)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化粧品組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(i) 平均粒径が100nm超1 μm未満の少なくとも1種の小型粒子を含み、小型粒子の表面が、少なくとも1種の粒子状二酸化チタンを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている、少なくとも1種の複合顔料と、

(ii) 少なくとも1種のオルガノポリシロキサンエラストマーと、

(iii) 組成物の全質量に対して1質量%を超える量の、油吸収能が1ml/1g以上の少なくとも1種の油吸収剤と

を含む、化粧品組成物であって、

前記小型粒子が少なくとも1種の有機材料を含み、

前記複合顔料が更に平均粒径が2 μm以上の少なくとも1種の大型粒子を含む、化粧品組成物。

【請求項 2】

前記小型粒子が小型中空粒子である、請求項1に記載の化粧品組成物。

【請求項 3】

前記大型粒子の表面が、少なくとも1種の粒子状二酸化チタンを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている、請求項1又は2に記載の化粧品組成物。

【請求項 4】

前記小型粒子及び/又は前記大型粒子上の被覆層が、1nm~50nmの厚さを有する、請求項1から3のいずれか一項に記載の化粧品組成物。

【請求項 5】

前記粒子状二酸化チタンが、1nm～50nmの平均粒径を有する、請求項1から4のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 6】

前記有機材料が、少なくとも1種の有機ポリマーである、請求項1から5のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 7】

前記大型粒子が少なくとも1種の無機材料及び/又は少なくとも1種の有機材料を含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 8】

前記有機材料が、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、シリコーン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、コポリスチレン、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクタム、ポリ(ブチレン)スクシネート、多糖、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリビニル樹脂、フルオロポリマー、蠟、アミドスルホン酸多価金属塩、アシル化アミノ酸、及び、これらの混合物からなる群から選択される、請求項7に記載の化粧料組成物。

【請求項 9】

前記有機ポリマーが、少なくとも1種のコポリスチレンを含む、請求項6に記載の化粧料組成物。

【請求項 10】

前記小型粒子が、少なくとも1種のコポリスチレンを含む、前記大型粒子が、少なくとも1種のポリ(メタ)アクリレートを含む、前記小型粒子及び前記大型粒子が、粒子状二酸化チタンを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている、請求項1から9のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 11】

前記コポリスチレンが、スチレン/アクリレートコポリマー、及び/又は架橋スチレン/メチルメタクリレートコポリマーである、請求項9又は10に記載の化粧料組成物。

【請求項 12】

前記ポリ(メタ)アクリレートが、メチルメタクリレートポリマーである、請求項10に記載の化粧料組成物。

【請求項 13】

前記オルガノポリシロキサンエラストマーが、ゲル又は粉末形態の非乳化性オルガノポリシロキサンエラストマーである、請求項1から12のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 14】

前記オルガノポリシロキサンエラストマーが、組成物の全質量に対して0.1質量%～20質量%の範囲の量で存在する、請求項1から13のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 15】

前記油吸収剤が、組成物の全質量に対して1質量%～40質量%の範囲の量で組成物中に存在する、請求項1から14のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 16】

前記油吸収剤が、シリカ類、ポリアミドの粉末、アクリルポリマーの粉末；パーライト；炭酸マグネシウム、及び、これらの混合物から選択される、請求項1から15のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 17】

前記油吸収剤が、ポリメタクリル酸メチルの粉末から選択される、請求項1から16のいずれか一項に記載の化粧料組成物。

【請求項 18】

液体、粉末又はエアゾールフォームの形態である、請求項1から17のいずれか一項に記

10

20

30

40

50

載の化粧品組成物。

【請求項 19】

長時間持続してUVフィルター及び/又は皮膚上の毛穴隠蔽を改善する化粧方法であって、請求項1から18のいずれか一項に記載の化粧品組成物の少なくとも1つの層の皮膚上への適用を含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも1種の特定の複合顔料、少なくとも1種のオルガノポリシロキサンエラストマー、及び少なくとも1種の特定の油吸収剤の組合せを特定の量の条件で含む化粧品組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

皮膚小稜等の明るい部分と皮膚の毛穴等の暗い部分との間のコントラストにより、皮膚の欠陥が目立ってしまう。光散乱がこの明るさのギャップを減らすことができ、これは艶消し効果及びヘイズ効果によって実現され得る。皮膚の毛穴を隠蔽するために皮膚上に適用される化粧品組成物中の、フィラーの油吸収能と不揮発性油の量との間の良好なバランスが、艶消し効果をもたらす得る。光散乱特性を有するフィラーを化粧品組成物に導入すると、ヘイズ効果をもたらす得る。

【0003】

20

日中の皮脂分泌は、特に、皮膚の毛穴を隠蔽するために皮膚上に化粧品組成物を適用した直後に実現される光学的効果を変化させる傾向がある。初期の毛穴隠蔽効果の時間の長さを延長するために、油吸収能が高いフィラーを化粧品組成物に導入して、超過量の皮脂を吸収させてもよい。

【0004】

別の態様では、有機又は無機UVフィルターを化粧品組成物に導入することによってUV保護を実現することができる。有機UVフィルターは、強力なUVA及びUVB保護をもたらすことができるが、不適切な度合いの光沢を化粧品組成物に与えてしまう。TiO₂及びZnO顔料等の無機UVフィルターは、優れた光散乱特性を有するが、官能プロファイルが不適切である。

30

【0005】

US-A-2005/163730は、ZnOナノ顔料、シリコーンエラストマー、及びTiO₂被覆マイカ又はオキシ塩化ビスマス等の板状フィラーの組合せを開示している。

【0006】

しかし、長時間持続する毛穴隠蔽効果及び改善されたUVフィルター効果を有する化粧品組成物を提供する必要性が依然としてある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】 US-A-2005/163730

40

【特許文献 2】 GB-A-2303549

【特許文献 3】 EP-A-893119

【特許文献 4】 W095/22959

【特許文献 5】 W097/03642

【特許文献 6】 GB2286774

【特許文献 7】 EP743309

【特許文献 8】 W098/22447

【特許文献 9】 GB2319523

【特許文献 10】 EP-A-0790243

【特許文献 11】 W098/25922

50

【特許文献 1 2】	US5687521	
【特許文献 1 3】	US5373037	
【特許文献 1 4】	US5362881	
【特許文献 1 5】	US5888481	
【特許文献 1 6】	米国特許第4,617,390号	
【特許文献 1 7】	DE676103	
【特許文献 1 8】	CH350763	
【特許文献 1 9】	US5501850	
【特許文献 2 0】	US5961960	
【特許文献 2 1】	EP0669323	10
【特許文献 2 2】	US5518713	
【特許文献 2 3】	US2463264	
【特許文献 2 4】	EP0921126	
【特許文献 2 5】	EP712855	
【特許文献 2 6】	JP04134042	
【特許文献 2 7】	JP04134043	
【特許文献 2 8】	EP0576974	
【特許文献 2 9】	FR2395023	
【特許文献 3 0】	JP01158090	
【特許文献 3 1】	EP0390683	20
【特許文献 3 2】	JP04134041	
【特許文献 3 3】	FR2506156	
【特許文献 3 4】	EP0693471	
【特許文献 3 5】	FR2528420	
【特許文献 3 6】	FR2529887	
【特許文献 3 7】	EP0694521	
【特許文献 3 8】	FR2638354	
【特許文献 3 9】	EP0714880	
【特許文献 4 0】	JP04290882	
【特許文献 4 1】	FR-A 2 639 347	30
【特許文献 4 2】	JP-87 166 517	
【特許文献 4 3】	W093/10753	
【特許文献 4 4】	W093/11095	
【特許文献 4 5】	W095/05150	
【特許文献 4 6】	米国特許第5,237,071号	
【特許文献 4 7】	米国特許第5,166,355号	
【特許文献 4 8】	GB-2,303,549	
【特許文献 4 9】	DE-197,26,184	
【特許文献 5 0】	EP-893,119	
【特許文献 5 1】	USP 5240975	40
【特許文献 5 2】	米国特許第2,463,264号	
【特許文献 5 3】	W093/04665	
【特許文献 5 4】	DE-19855649	
【特許文献 5 5】	EP-A-295 886	
【特許文献 5 6】	EP242 219	
【特許文献 5 7】	EP285 886	
【特許文献 5 8】	EP765 656	
【特許文献 5 9】	JP-A-61-194 009	
【特許文献 6 0】	US5538793	
【特許文献 6 1】	欧州特許第0293795号	50

【特許文献 6 2】JP-A-2-295912

【特許文献 6 3】米国特許第3,709,437号

【特許文献 6 4】米国特許第3,937,364号

【特許文献 6 5】米国特許第4,022,351号

【特許文献 6 6】米国特許第4,1147,306号

【特許文献 6 7】米国特許第4,184,615号

【特許文献 6 8】米国特許第4,598,862号

【特許文献 6 9】米国特許第4,615,467号

【特許文献 7 0】米国特許第5,364,031号

【非特許文献】

10

【0008】

【非特許文献 1】Cosmetics & Toiletries、1990年2月、105巻、53～64頁

【非特許文献 2】J. Am. Chem. Soc.、79、5706～5708頁、1957年

【非特許文献 3】J. Am. Chem. Soc.、82、609～611頁、1960年

【非特許文献 4】J. Chim. Phys.、64、1602頁(1967年)

【非特許文献 5】E. Marianiら、16th IFSCC Congress、New York(1990年)

【非特許文献 6】The Journal of the American Chemical Society、vol. 60、309頁、1938年2月

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

本発明の目的は、皮膚の美白、色の均質性及び平滑化効果等の他の美容的効果を損なうことなく、長時間持続できる、改善された皮膚毛穴隠蔽効果及び改善されたUVフィルター効果を有する化粧品組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の目的は、

(i)平均粒径が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の少なくとも1種の小型粒子を含み、小型粒子の表面が、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター及び場合により少なくとも1種の着色顔料を含む少なくとも1つの被覆層、好ましくは少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、より好ましくは少なくとも1種の固体無機UVフィルターを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている、少なくとも1種の複合顔料と、

30

(ii)少なくとも1種のオルガノポリシロキサンエラストマー、好ましくは非乳化性オルガノポリシロキサンエラストマーと、

(iii)組成物の全質量に対して1質量%を超える量の、油吸収能が1ml/1g以上の少なくとも1種の油吸収剤と

を含む化粧品組成物によって実現できる。

【0011】

小型粒子は、好ましくは小型中空粒子であってよい。

40

【0012】

複合顔料は、平均粒径が2 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、より好ましくは4 μ m以上、更により好ましくは5 μ m以上の少なくとも1種の大型粒子を更に含んでよく、大型粒子の表面は、場合により、少なくとも1種の粒子状固体無機若しくは有機UVフィルター及び/又は少なくとも1種の着色顔料を含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている。

【0013】

小型及び/又は大型粒子上の被覆層は、1nm～50nm、好ましくは5nm～40nm、より好ましくは10nm～30nmの厚さを有してもよい。

【0014】

50

固体無機UVフィルターは、炭化ケイ素、金属酸化物、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。固体無機UVフィルターは、二酸化チタンであることが好ましい。

【0015】

固体無機UVフィルターは、1nm～50nm、好ましくは5nm～40nm、より好ましくは10nm～30nmの平均粒径を有してもよい。

【0016】

小型粒子又は大型粒子は、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、シリコーン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、コポリスチレン、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクタム、ポリ(ブチレン)スクシネート、多糖、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリビニル樹脂、フルオロポリマー、蠟、アミドスルホン酸多価金属塩、アシル化アミノ酸、及び、これらの混合物からなる群から有利に選択される少なくとも1種の無機材料及び/又は少なくとも1種の有機材料、好ましくは少なくとも1種の有機材料を含んでよい。

10

【0017】

有機材料として、小型粒子は、好ましくは少なくとも1種の有機ポリマーを含有してよい。特に、有機ポリマーとして、コポリスチレンが好ましく、スチレン/アクリレートコポリマー、及び架橋スチレン/メチルメタクリレートコポリマーがより好ましい。

【0018】

小型粒子は、少なくとも1種のコポリスチレン、好ましくはスチレン/アクリレートコポリマー、及び/又は架橋スチレン/メチルメタクリレートコポリマーを含んでよく、大型粒子は、少なくとも1種のポリ(メタ)アクリレート、好ましくはメチルメタクリレートポリマーを含んでよく、小型粒子及び大型粒子は、金属酸化物、好ましくは酸化チタンを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われていてよい。

20

【0019】

小型粒子をベースとする複合顔料は、平均粒径が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の少なくとも1種の小型粒子、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の追加のUVフィルターを、機械化学的融合プロセスにかける工程によって得ることができる。

30

【0020】

小型粒子及び大型粒子をベースとする複合顔料は、平均粒径が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の少なくとも1種の小型粒子、平均粒径が2 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、より好ましくは4 μ m以上、更により好ましくは5 μ m以上の少なくとも1種の大型粒子、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の追加のUVフィルターを、機械化学的融合プロセスにかける工程によって得ることができる。

40

【0021】

オルガノポリシロキサンエラストマーは、ゲル又は粉末の形態の非乳化性オルガノポリシロキサンエラストマーであってよい。

【0022】

オルガノポリシロキサンエラストマーは、組成物の全質量に対して、0.1質量%～20質量%の範囲、好ましくは0.5質量%～15質量%の範囲、より好ましくは0.5質量%～10質量%の範囲の量で存在してよい。

【0023】

油吸収剤は、組成物の1質量%～40質量%、好ましくは組成物の全質量に対して2質量%～2

50

0質量%の範囲の量で組成物中に存在してよい。

【0024】

油吸収剤は、シリカ類、ポリアミド(特にナイロン-6)粉末、アクリルポリマーの粉末、とりわけポリメタクリル酸メチルの粉末、ポリメタクリル酸メチル/ジメタクリル酸エチレングリコールの粉末、ポリメタクリル酸アリル/ジメタクリル酸エチレングリコールの粉末、又はジメタクリル酸エチレングリコール/メタクリル酸ラウリルコポリマーの粉末; パーライト; 炭酸マグネシウム、及び、これらの混合物から選択してよい。

【0025】

油吸収剤は、アクリルポリマーの粉末、とりわけポリメタクリル酸メチルの粉末から選択することが好ましい。

【0026】

本発明による化粧品組成物は、液体、粉末又はエアゾールフォームの形態とすることができる。

【0027】

特定の実施形態において、本発明の化粧品組成物は、ベース又は下塗り、特にスキンケア又はメイクアップのベース又は下塗りである。

【0028】

特定の実施形態において、本発明の化粧品組成物は、少量の追加の着色顔料を含むことができるが、それは大量の着色顔料は毛穴の中に蓄積しその視認性を高める傾向があるためである。

【0029】

本発明による「追加の着色顔料」という用語は、本明細書において、本発明による化粧品組成物中に分散する成分として使用される追加の着色顔料を意味し、前記複合顔料の被覆層中に存在し得る着色顔料とは区別される。

【0030】

その場合、本発明による化粧品組成物は、組成物の全質量に対して0~5%の追加の着色顔料を含んでよい。

【0031】

特定の実施形態では、本発明による化粧品組成物は、組成物の全質量に対して0~3%の追加の着色顔料を含む。

【0032】

本発明の別の目的は、本発明による化粧品組成物を使用することによって、有利な美容的効果及び/又は実用的効果のある化粧方法を提供することである。

【0033】

上記の目的は、本発明による化粧品組成物を皮膚上に適用することによって実現できる。

【0034】

したがって、本発明はまた、長時間持続してUVフィルター及び/又は皮膚上の毛穴隠蔽を改善する化粧方法であって、本発明による化粧品組成物の少なくとも1つの層の皮膚上への適用を含む方法にも関する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】実施例1及び比較例2~4による化粧品組成物のin vitroでのSPF値を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0036】

鋭意検討の結果、本発明者らは、3つの特定の要素を組み合わせることによって、皮膚の美白、色の均質性及び平滑化効果等の美容的効果を損なうことなく、長時間持続できる、改善された皮膚毛穴隠蔽効果及び改善されたUVフィルター効果の両方を有する化粧品組成物を提供することが可能であることを発見した。

10

20

30

40

50

【0037】

したがって、本発明による化粧料組成物は、少なくとも、
 (i)平均粒径が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の少なくとも1種の小型粒子を含み、小型粒子の表面が、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター及び場合により少なくとも1種の着色顔料を含む少なくとも1つの被覆層、好ましくは少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、より好ましくは少なくとも1種の固体無機UVフィルターを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている、少なくとも1種の複合顔料と、
 (ii)少なくとも1種のオルガノポリシロキサンエラストマーと、
 (iii)油吸収能が1ml/1g以上の、組成物の全質量に対して1質量%を超える量の少なくとも1種の油吸収剤と
 を含む。

10

【0038】

複合顔料は、平均粒径が2 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、より好ましくは4 μ m以上、更により好ましくは5 μ m以上の少なくとも1種の大型粒子を更に含み、大型粒子の表面が、場合により、少なくとも1種の粒子状固体無機若しくは有機UVフィルター及び/又は少なくとも1種の着色顔料を含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われていることが好ましい。

【0039】

本発明による化粧料組成物は、皮膚上に適用すると皮膚の毛穴の視認性を減らすことができ(皮膚毛穴隠蔽効果は、長時間、例えば終日持続できる)、一方で明るい皮膚の外見、均質な皮膚の色、及び滑らかな触り心地等の他の化粧特性を損なうことなく、強化されたUV保護をもたらすことができる。

20

【0040】

以下では、本発明による化粧料組成物を構成する要素のそれぞれについて詳述する。

【0041】

[複合顔料]

本発明による化粧料組成物は、少なくとも1種の小型粒子を含む少なくとも1種の特定の複合顔料を含み、小型粒子の表面は、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルターを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている。

30

【0042】

(小型コア粒子)

本発明に使用する複合顔料の小型コア粒子は、小型コア粒子が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の平均粒径又は平均粒子直径を有する限り、限定されない。小型コア粒子は、固体又は中空粒子、好ましくは中空粒子の形態であってよい。

【0043】

本明細書の平均粒径又は平均粒子直径は、算術平均直径であり、例えば走査電子顕微鏡法で得た画像上で選択される100個の粒子の寸法の平均を計算することによって求めることができる。

40

【0044】

小型コア粒子はいかなる形状であってもよい。例えば、アスペクト比が少なくとも5である、好ましくは10より大きい、より好ましくは20より大きい、より好ましくは50より大きい板の形態の小型コア粒子を使用することが可能である。アスペクト比は、アスペクト比=長さ/厚さの式に従って、平均厚さ及び平均長さから求めることができる。

【0045】

板状粒子が本発明に使用される場合、その板状粒子が100nm超~1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の範囲の長さを有することが好ましい。

【0046】

好ましい実施形態において、小型コア粒子は球状である。

50

【0047】

小型コア粒子の材料は限定されない。材料は、少なくとも1種の無機材料及び/又は少なくとも1種の有機材料、好ましくは少なくとも1種の有機材料でよい。

【0048】

無機材料及び/又は有機材料は、多孔質であってよい。材料の多孔度は、BET法により、 $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g} \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を特徴とし得る。

【0049】

好ましくは、無機材料は、マイカ、合成マイカ、タルク、セリサイト、窒化ホウ素、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ヒドロキシアパタイト、シリカ、シリケート、酸化亜鉛、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、三ケイ酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化マグネシウム、オキシ塩化ビスマス、カオリン、ハイドロタルサイト、鉱物粘土、合成粘土、酸化鉄、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。特に、天然マイカ、合成マイカ、セリサイト、カオリン、タルク、及び、これらの混合物が好ましい。

10

【0050】

好ましくは、有機材料は、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、シリコーン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、コポリスチレン、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクタム、ポリ(ブチレン)スクシネート、多糖、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリビニル樹脂、フルオロポリマー、蠟、アミドスルホン酸多価金属塩、アシル化アミノ酸、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。フルオロポリマーとして、例えば、PTFEを使用することができる。アミドスルホン酸多価金属塩として、例えば、N-ラウロイルタウリンカルシウムを使用することができる。アシル化アミノ酸として、ラウロイルリシンを使用することができる。Nylon(登録商標)等のポリアミド、ポリ乳酸等のポリヒドロキシアルカノエート、ポリメチルメタクリレート等のポリ(メタ)アクリレート、シリコーン、及び、これらの混合物はより好ましい。

20

【0051】

特に、有機材料として、コポリスチレンが好ましく、スチレン/アクリレートコポリマー、及び架橋スチレン/メチルメタクリレートコポリマーがより好ましい。したがって、小型コア粒子として、例えば、Rohm and Haas社により市販されているSunspheres(スチレン/アクリレートコポリマーから形成される小型中空粒子)、及びJSR株式会社(日本)により市販されているSX859(A)及びSX866(B)(架橋スチレン/メチルメタクリレートコポリマーから形成される小型中空粒子)が好ましい。更に、綜研化学株式会社(日本)により市販されているMP2200等のポリメチルメタクリレート固体小型粒子も、小型有機コア粒子として好ましい。

30

【0052】

小型コア粒子は、事前に被覆されていても被覆されていなくてもよい。

【0053】

特定の実施形態において、小型コア粒子は初めから被覆されている。小型コア粒子の元の被覆層の材料は、好ましくは、限定されないが、アミノ酸、N-アシルアミノ酸、アミド、シリコーン、及び変性シリコーン等の有機材料でよい。有機材料として、ラウロイルリシン及びアクリル変性シリコーンを挙げることもできる。

40

【0054】

(小型コア粒子上の層)

小型コア粒子は、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、好ましくは少なくとも1種の固体無機UVフィルターを含む少なくとも1つの層によって少なくとも部分的に覆われている。前記層を被覆層と呼ぶ場合もある。小型コア粒子の表面の10%以上が被覆層によって覆われ得ることが好ましい。小型コア粒子の表面の50%以上が被覆層によ

50

って覆われ得ることがより好ましい。小型コア粒子の80%以上が被覆層によって覆われ得ることがより好ましい。小型コア粒子の全表面が被覆層によって覆われ得ることが最も好ましい。

【0055】

被覆層の厚さは、小型コア粒子の大きさ等のいくつかの要素に応じて様々でよい。通常、被覆層の厚さは、1nm~50nm、好ましくは5nm~40nm、より好ましくは10nm~30nmの範囲でよい。

【0056】

小型コア粒子上に2層以上の被覆層が存在する場合、被覆層の厚さ及び組成は、互いに同じであってもよく、又は異なってもよい。

10

【0057】

被覆層は、粒子状固体無機又は有機UVフィルターの他に、着色顔料及び/又は追加のUVフィルター、好ましくは液体UVフィルター等の任意の追加の材料を含んでよい。追加の材料は、追加の材料と粒子状固体無機又は有機UVフィルターの全質量に対して1~50質量%の範囲の量で存在してよい。

【0058】

(固体無機UVフィルター)

上記の通り、小型コア粒子上の被覆層は、少なくとも1種の固体無機UVフィルターを含んでもよい。2種以上の固体無機UVフィルターを使用する場合、それらは同じものでも異なってもよく、同じものであることが好ましい。

20

【0059】

本発明に使用する固体無機UVフィルターは、UV-A及び/又はUV-B領域において、好ましくはUV-B領域において、又はUV-A及びUV-B領域において活性であるものでよい。固体無機UVフィルターと粒子状固体有機UVフィルターの活性UVフィルター領域は、包括的なUV保護を実現するために、互いに相補的であることが好ましい。例えば、固体無機UVフィルターが少なくともUV-B領域において活性であり、粒子状固体有機UVフィルターが少なくともUV-A領域において活性であることが好ましい。固体無機UVフィルターは、親水性且つ/又は親油性であってよい。固体無機UVフィルターは、水やエタノール等の、化粧品中に一般に使用される溶媒に完全に不溶性である。用語「固体」とは、1気圧下25℃での固体を意味する。

30

【0060】

固体無機UVフィルターは、その平均(一次)粒子直径が1nm~50nm、好ましくは5nm~40nm、より好ましくは10nm~30nmの範囲をとるような微粒子の形態であることが好ましい。本明細書の平均(一次)粒径又は平均(一次)粒子直径は算術平均直径である。

【0061】

固体無機UVフィルターは、炭化ケイ素、被覆されていても被覆されていなくてもよい金属酸化物、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。

【0062】

固体無機UVフィルターは、金属酸化物で形成された顔料(平均一次粒径:一般に5nm~50nm、好ましくは10nm~50nm)、例えば、すべてそれ自体がよく知られたUV光防護剤である、酸化チタン(非晶質又はルチル型及び/若しくはアナターゼ型の結晶質)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、又は酸化セリウムで形成された顔料から選択されることが好ましい。好ましくは、固体無機UVフィルターは、酸化チタン、酸化亜鉛、より好ましくは酸化チタンから選択される。

40

【0063】

固体無機UVフィルターは被覆されていても被覆されていなくてもよい。固体無機UVフィルターは少なくとも1種の被覆層を有していてもよい。被覆層は、アルミナ、シリカ、水酸化アルミニウム、シリコン、シラン、脂肪酸又はその塩(ナトリウム塩、カリウム塩、亜鉛塩、鉄塩又はアルミニウム塩等)、脂肪アルコール、レシチン、アミノ酸、多糖、タンパク質、アルカノールアミン、蜜蝋等の蝋、(メタ)アクリルポリマー、有機UVフィル

50

ター、及び(ペル)フルオロ化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含んでもよい。

【0064】

被覆層は少なくとも1種の有機UVフィルターを含有することが好ましい。被覆層中の有機UVフィルターとして、ブチルメトキシジベンゾイルメタン(アボベンゾン)等のジベンゾイルメタン誘導体及びBASFから「TINOSORB M」として市販されている2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチル-ブチル)フェノール](メチレンビス-ベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール)が好ましい場合がある。

【0065】

知られているように、被覆層中のシリコーンは、分子量が変化し得る、線状又は環状で、分枝又は架橋した構造を含む有機ケイ素ポリマー又はオリゴマーであってもよく、適切な官能性シランを重合及び/又は重縮合させて得られ、ケイ素原子が酸素原子によって互いに結合(シロキサン結合)しており、場合により、置換炭化水素基が前記ケイ素原子に炭素原子によって直接結合している主単位の繰返しから本質的に構成される。

【0066】

用語「シリコーン」は、その調製に必要なシラン、特にアルキルシランも包含する。

【0067】

被覆層に使用されるシリコーンは、好ましくは、アルキルシラン、ポリジアルキルシロキサン及びポリアルキルヒドロシロキサンからなる群から選択されてもよい。シリコーンは、オクチルトリメチルシラン、ポリジメチルシロキサン、及びポリメチルヒドロシロキサンからなる群から選択されることが更により好ましい。

【0068】

当然ながら、金属酸化物で作られた固体無機UVフィルターは、シリコーンで処理される前に、他の表面仕上げ剤(surfacing agent)、特に、酸化セリウム、アルミナ、シリカ、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、又は、これらの混合物で処理されていてもよい。

【0069】

被覆された固体無機UVフィルターは、この固体無機UVフィルターを、上記の任意の化合物並びにポリエチレン、金属アルコキシド(チタンアルコキシド又はアルミニウムアルコキシド)、金属酸化物、ヘキサメタリン酸ナトリウム、及び例えばCosmetics & Toiletries、1990年2月、105巻、53~64頁に示されるものと一緒に、1つ又は複数の化学的、電子的、機械化学的及び/又は機械的性質の表面処理にかけることによって調製されていてもよい。

【0070】

被覆された固体無機UVフィルターは、
池田物産株式会社の「Sunveil」という製品等の、シリカで被覆された酸化チタン；
池田物産株式会社の「Sunveil F」という製品等の、シリカ及び酸化鉄で被覆された酸化チタン；
テイカ株式会社の製品「Microtitanium Dioxide MT 500 SA」、Tioxideの製品「Tioveil」、及びRhodiaの製品「Mirasun TiW 60」等の、シリカ及びアルミナで被覆された酸化チタン；
石原産業株式会社の製品「Tipaque TT0-55 (B)」及び「Tipaque TT0-55 (A)」、並びにKemiraの製品「UVT 14/4」等の、アルミナで被覆された酸化チタン；
テイカ株式会社の製品「Microtitanium Dioxide MT 100 T、MT 100 TX、MT 100 Z又はMT-01」、Uniqemaの製品「Solaveil CT-10 W」及び「Solaveil CT 100」並びにMerckの製品「Eusolex T-AVO」等の、アルミナやステアリン酸アルミニウムで被覆された酸化チタン；
テイカ株式会社の製品「Microtitanium Dioxide MT 100 S」等の、アルミナやラウリン酸アルミニウムで被覆された酸化チタン；
テイカ株式会社の製品「Microtitanium Dioxide MT 100 F」等の、酸化鉄やステアリン酸鉄で被覆された酸化チタン；
テイカ株式会社の製品「BR351」等の、酸化亜鉛やステアリン酸亜鉛で被覆された酸化チ

10

20

30

40

50

タン;

テイカ株式会社の製品「Microtitanium Dioxide MT 600 SAS」、
「Microtitanium Dioxide MT 500 SAS」、及び「Microtitanium Dioxide MT 100 SAS」等の、シリカやアルミナで被覆され、シリコンで処理された酸化チタン;

チタン工業株式会社の製品「STT-30-DS」等の、シリカ、アルミナ及びステアリン酸アルミニウムで被覆され、シリコンで処理された酸化チタン;

Kemiraの製品「UV-Titan X 195」等の、シリカで被覆され、シリコンで処理された酸化チタン;

石原産業株式会社の製品「Tipaque TT0-55 (S)」又はKemiraの製品「UV Titan M 262」等の、アルミナで被覆され、シリコンで処理された酸化チタン;

チタン工業株式会社の製品「STT-65-S」等の、トリエタノールアミンで被覆された酸化チタン;

石原産業株式会社の製品「Tipaque TT0-55 (C)」等の、ステアリン酸で被覆された酸化チタン;或いは

テイカ株式会社の製品「Microtitanium Dioxide MT 150 W」等の、ヘキサメタリン酸ナトリウムで被覆された酸化チタンであってよい。

【 0 0 7 1 】

シリコンで処理された他の酸化チタン顔料は、オクチルトリメチルシランで処理され、その個々の粒子の平均粒径が25~40nmであるTiO₂、例えば、Degussa Silicesにより「T 805」の商標で市販されているもの、ポリジメチルシロキサンで処理され、その個々の粒子の平均粒径が21nmであるTiO₂、例えば、Cardreにより「70250 Cardre UF TiO₂Si₃」の商標で市販されているもの、ポリジメチルヒドロシロキサンで処理され、その個々の粒子の平均粒径が25nmであるアナターゼ/ルチルTiO₂、例えば、Color Techniquesにより「Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic」の商標で市販されているものであることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

好ましくは、以下の被覆TiO₂を被覆無機UVフィルターとして使用してもよい。

平均一次粒子直径が15nmの、テイカ株式会社の製品「MT-100 TV」等のステアリン酸(及び)水酸化アルミニウム(及び)TiO₂、

平均一次粒子直径が15nmの、三好化成株式会社の製品「SA-TT0-S4」等のジメチコン(及び)ステアリン酸(及び)水酸化アルミニウム(及び)TiO₂、

平均一次粒子直径が15nmの、テイカ株式会社の製品「MT-100 WP」等のシリカ(及び)TiO₂、

平均一次粒子直径が10nmの、テイカ株式会社の製品「MT-Y02」及び「MT-Y-110 M3S」等のジメチコン(及び)シリカ(及び)水酸化アルミニウム(及び)TiO₂、

平均一次粒子直径が15nmの、三好化成株式会社の製品「SA-TT0-S3」等のジメチコン(及び)水酸化アルミニウム(及び)TiO₂、

平均一次粒子直径が15nmの、Sachtlebenの製品「UV TITAN M170」等のジメチコン(及び)アルミナ(及び)TiO₂、

平均一次粒子直径が15nmの、テイカ株式会社の製品「MT-100 AQ」等のシリカ(及び)水酸化アルミニウム(及び)アルギン酸(及び)TiO₂。

【 0 0 7 3 】

UVフィルター能力の観点から、少なくとも1種の有機UVフィルターで被覆されたTiO₂がより好ましい。例えば、平均一次粒子直径が15nmの、テイカ株式会社の製品「HXMT-100ZA」等のアポベンゾン(及び)ステアリン酸(及び)水酸化アルミニウム(及び)TiO₂を使用してもよい。

【 0 0 7 4 】

非被覆酸化チタン顔料は、例えば、テイカ株式会社により「Microtitanium Dioxide MT 500B」又は「Microtitanium Dioxide MT600B」の商標で、Degussaにより「P 25」の商標で、Wackerにより「Oxyde de titane transparent PW」の商標で、三好化成株式会社によ

10

20

30

40

50

り「UFTR」の商標で、Tomenにより「ITS」の商標で、またTioxideにより「Tioveil AQ」の商標で市販されている。

【 0 0 7 5 】

非被覆酸化亜鉛顔料は、例えば、Sunsmartにより「Z-cote」の商標で市販されているもの、Elementisにより「Nanox」の商標で市販されているもの、及びNanophase Technologiesにより「Nanogard WCD 2025」の商標で市販されているものである。

【 0 0 7 6 】

被覆酸化亜鉛顔料は、例えば、株式会社東芝により「Oxide Zinc CS-5」の商標で市販されているもの(ポリメチルヒドロシロキサンで被覆されているZnO)、Nanophase Technologiesにより「Nanogard Zinc Oxide FN」の商標で(C₁₂~C₁₅安息香酸アルキルであるFinsolv TN中40%分散液として)市販されているもの、大東化成工業株式会社により「Daitopersion Zn-30」及び「Daitopersion Zn-50」の商標で市販されているもの(シリカ及びポリメチルヒドロシロキサンで被覆されている亜鉛ナノオキシドを30%又は50%含む、オキシエチレン化ポリジメチルシロキサン/シクロポリメチルシロキサン分散液)、ダイキン工業株式会社により「NFD Ultrafine ZnO」の商標で市販されているもの(シクロペンタシロキサン分散液としての、ペルフルオロアルキルのリン酸エステル及びペルフルオロアルキルエチルをベースとしたコポリマーで被覆されているZnO)、信越化学工業株式会社により「SPD-Z1」の商標で市販されているもの(シリコングラフトアクリルポリマーで被覆されているZnOをシクロジメチルシロキサンに分散させたもの)

、ISPにより「Escalol Z100」の商標で市販されているもの(メトキシケイ皮酸エチルヘキシル/PVP-ヘキサデセンコポリマー/メチコーン混合物に分散させたアルミナ処理ZnO)、及び富士色素株式会社により「Fuji ZnO-SMS-10」の商標で市販されているもの(シリカ及びポリメチルシルセスキオキサンで被覆されているZnO)、Elementisにより「Nanox Gel TN」の商標で市販されているもの(ヒドロキステアリン酸重縮合物を含有するC₁₂~C₁₅安息香酸アルキルに55%で分散させたZnO)である。

【 0 0 7 7 】

非被覆酸化セリウム顔料は、例えば、Rhone-Poulencにより「Colloidal Cerium Oxide」の商標で市販されている。

【 0 0 7 8 】

非被覆酸化鉄顔料は、例えば、Arnaudにより「Nanogard WCD 2002 (FE 45B)」、「Nanogard Iron FE 45 BL AQ」、「Nanogard FE 45R AQ」、及び「Nanogard WCD 2006 (FE 45R)」の商標で、又はMitsubishiにより「TY-220」の商標で市販されている。

【 0 0 7 9 】

被覆酸化鉄顔料は、例えば、Arnaudにより「Nanogard WCD 2008 (FE 45B FN)」、「Nanogard WCD 2009 (FE 45B 556)」、「Nanogard FE 45 BL 345」、及び「Nanogard FE 45 BL」の商標で、又はBASFにより「Oxyde de fer transparent」の商標で市販されている。

【 0 0 8 0 】

金属酸化物の混合物、特に、池田物産株式会社により「Sunveil A」の商標で市販されている、シリカで被覆されている二酸化チタンとシリカで被覆されている二酸化セリウムの等質量混合物等の、二酸化チタンと二酸化セリウムの混合物、また二酸化チタンの、アルミナ、シリカ及びシリコーンで被覆されている二酸化亜鉛との混合物、例えば、Kemiraにより市販されている製品「M 261」、又はアルミナ、シリカ及びグリセロールで被覆されている二酸化亜鉛との混合物、例えば、Kemiraにより市販されている製品「M 211」も挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0081】

被覆された固体無機UVフィルターは、固体無機UVフィルターのUVフィルター効果を高めることができるため、好ましい。加えて、被覆層は、小型コア粒子上にUVフィルターを固定するバインダーとして機能し得る。

【0082】

微粒子の形態の固体無機UVフィルターを使用すると、本発明で使用する複合顔料は、固体無機UVフィルターの微粒子が凝集せず、コア粒子上に広がるので、白色の外観でなく透明又はクリアな外観を与える効果を有する。固体無機UVフィルターの遊離微粒子は容易に凝集し、皮膚に白色の外観を与えることに留意すべきである。

【0083】

固体無機UVフィルターは、複合顔料中で、固体無機UVフィルターに対する小型コア粒子の質量比が10:90~90:10、好ましくは30:70~70:30、より好ましくは40:60~50:50の比率で使用してよい。

【0084】

(粒子状固体有機UVフィルター)

上記の通り、小型コア粒子上の被覆層は、少なくとも1種の粒子状固体有機UVフィルターを含んでよい。2種以上の粒子状固体有機UVフィルターを使用する場合、それらは同じものでも異なってもよく、同じものであることが好ましい。用語「UVフィルター」は、「UV遮蔽剤」に言い換えることができる。

【0085】

本発明に使用する粒子状固体有機UVフィルターは、UV-A及び/若しくはUV-B領域、好ましくはUV-A領域において、又はUV-A及びUV-B領域において活性であってよい。粒子状固体有機UVフィルターは、親水性且つ/又は親油性であってよい。

【0086】

「粒子状固体有機UVフィルター」は、(1)25 度で固体粒子の形態で、本発明の組成物の媒体に不溶性であり、(2)UVA及び/又はUVB照射の吸収及び/又は反射及び/又は拡散による前記照射のケラチン物質(皮膚、毛髪、頭皮)の表面との接触を遮断又は少なくとも制限させる、有機分子を意味する。

【0087】

用語「固体」とは、1気圧下25 度での固体を意味する。

【0088】

本発明で使用する粒子状固体有機UVフィルターは、優先的には、10~5 μ m、より好ましくは10nm~2 μ m、より詳細には20nm~2 μ mにわたる平均粒径を有する。

【0089】

本発明で使用する粒子状固体有機UVフィルターは、特に、乾式粉碎若しくは溶剤中での粉碎、篩い分け、霧化、微粉化又は噴霧等の任意の臨機応変な手段によって所望の微粒子形態にできる。

【0090】

不溶性の粒子状有機UVフィルターの微粉化法の例は、参照により組み込まれ、記述の不可欠部分を構成している出願GB-A-2303549及びEP-A-893119に開示されている。これらの文献に従って使用する粉碎機は、エアジェットミル、ビーズミル、バイブレーションミル(vibration mill)又はハンマーミルであってよく、好ましくは高速攪拌ミル又はインパクトミル、より詳細には回転式ビーズミル、振動ミル(vibrating mill)、チューブミル又はロッドミルであってよい。

【0091】

本発明で使用する複合顔料は、透明又はクリアな外観を与える効果を有するが、その理由は、粒子状固体有機UVフィルターの微粒子が凝集せず、コア粒子上に広がるためである。粒子状固体有機UVフィルターの単体微粒子が容易に凝集し得ることに留意すべきである。

【0092】

粒子状固体有機UVフィルターの材料は、有機である限り限定されない。2種以上の固体粒子状有機UVフィルターを使用する場合、粒子状固体有機UVフィルターの材料は、互いに同じものでも、異なってもよい。

【0093】

本発明で使用する粒子状固体有機UV遮蔽剤は、オキサランリド(oxalanilide)タイプ、トリアジンタイプ、ベンゾトリアゾールタイプ;ビニルアミドタイプ;シナムアミド(cinnamamide)タイプ;1つ以上のベンザゾール基及び/若しくはベンゾフラン基若しくはベンゾチオフェン基を含むタイプ又はインドールタイプ;アリールビニレンケトンタイプ;フェニレンビス(ベンゾオキサジノン)誘導体タイプ;又はアクリロニトリルアミド、スルホンアミド若しくはカルバメート誘導体タイプの粒子状有機UV遮蔽剤から特に選択できる。

10

【0094】

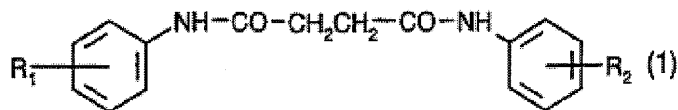
本発明で使用するという意味では、用語ベンザゾールは、同時にベンゾチアゾール類、ベンゾオキサゾール類及びベンゾイミダゾール類を包含する。

【0095】

UV遮蔽剤の内から、本発明によるオキサランリドタイプ、次の構造に相当するものを挙げる事ができる:

【0096】

【化1】



20

【0097】

[式中、 R_1 及び R_2 は、独立に $C_1 \sim C_{18}$ アルキル又は $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシである。好ましい式(1)の化合物は、N-(2-エトキシフェニル)-N'-(2-エチルフェニル)-エタンジアミドである]。これらの化合物は、特許出願W095/22959に開示されている。

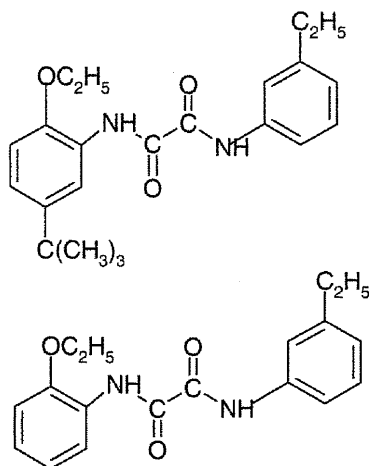
【0098】

例えば、それぞれ次の構造を有するCiba-Geigy社から販売されている市販製品Tinuvin315及びTinuvin312を挙げる事ができる:

30

【0099】

【化2】



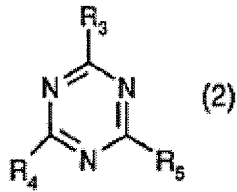
40

【0100】

固体トリアジンUV吸収剤の好ましい一部類は、次式を有するものである:

【0101】

【化3】

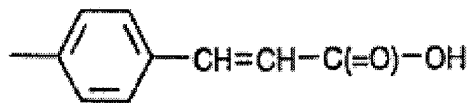


【0102】

[式中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、独立にH、OH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、 NH_2 、 $NH-R_6$ 若しくは $N(R_6)_2$ { R_6 は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである}、 OR_6 { R_6 は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである}、フェニル、フェノキシ、若しくはアニリノ、若しくはピロール{それぞれのフェニル、フェノキシ、若しくはアニリノ、若しくはピロロ部分は、OH、カルボキシ、 $CO-NH_2$ 、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル若しくはアルコキシから選択される1、2又は3個の置換基で場合により置換されている}、 $C_1 \sim C_{18}$ カルボキシアルキル、 $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、メチリデンカンフル基、基- $(CH=CH)_mC(=O)-OR_6$ { m は0又は1であり、 R_6 は、上記と同じ意味を有する}、又は基：

【0103】

【化4】



【0104】

又はその対応するアルカリ金属塩、アンモニウム塩、モノ-、ジ-若しくはトリ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアンモニウム塩、モノ-、ジ-若しくはトリ- $C_2 \sim C_4$ アルカノールアンモニウム塩、又は $C_1 \sim C_{18}$ アルキルエステルである]。

【0105】

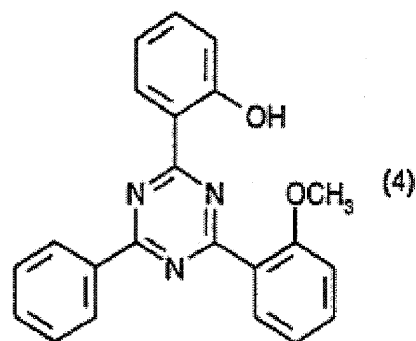
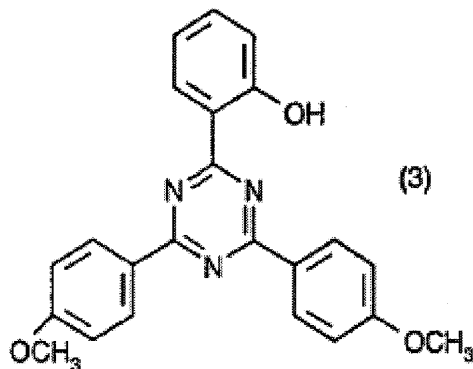
これらの化合物は、WO97/03642、GB2286774、EP743309、WO98/22447及びGB2319523に開示されている(これらは記述内容の不可欠部分として参照により組み込まれている)。

【0106】

好ましい式(2)の化合物は、式：

【0107】

【化5A】



【0108】

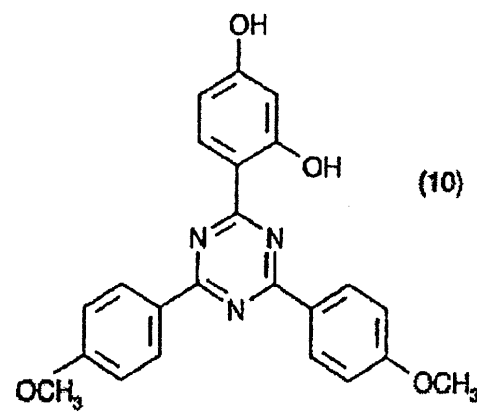
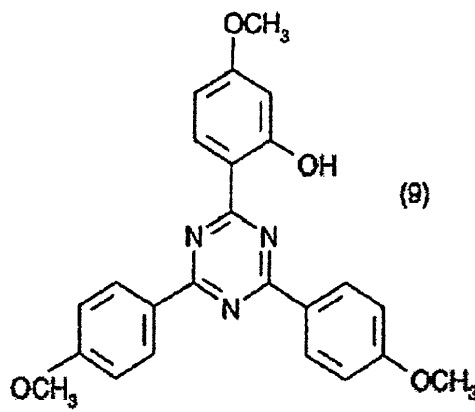
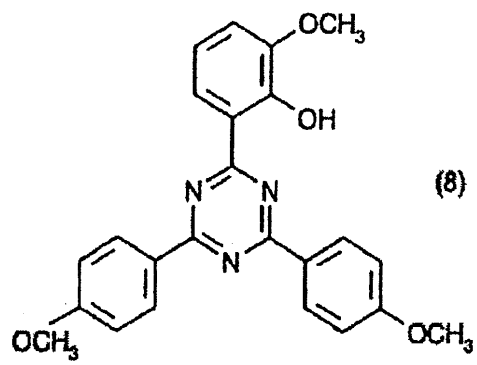
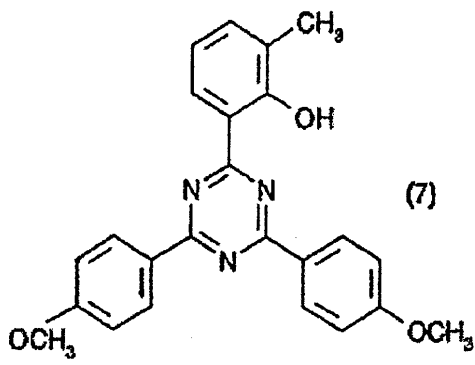
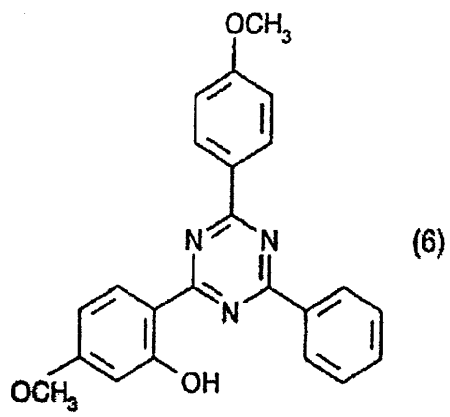
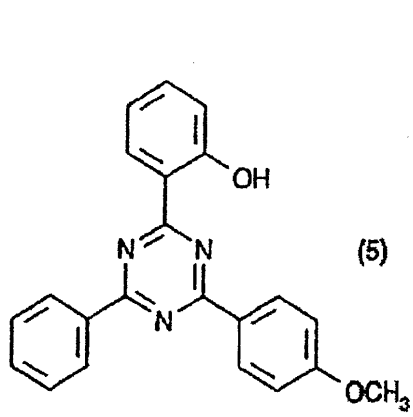
10

20

30

40

【化5B】



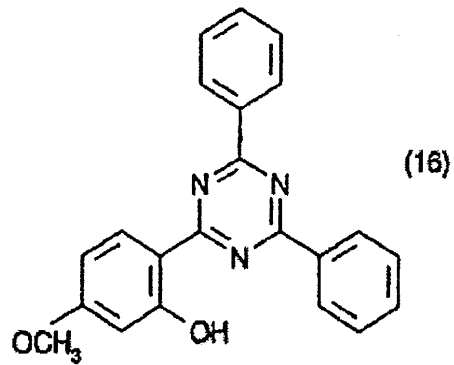
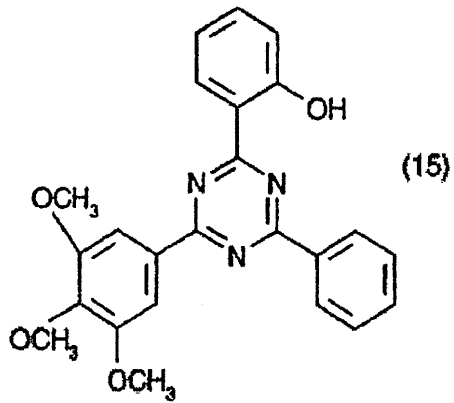
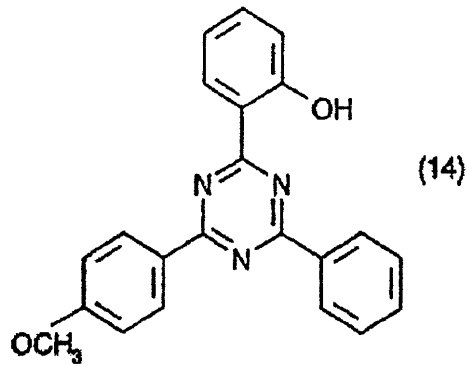
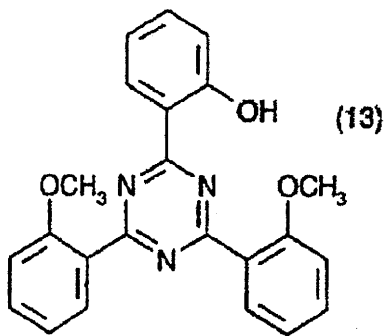
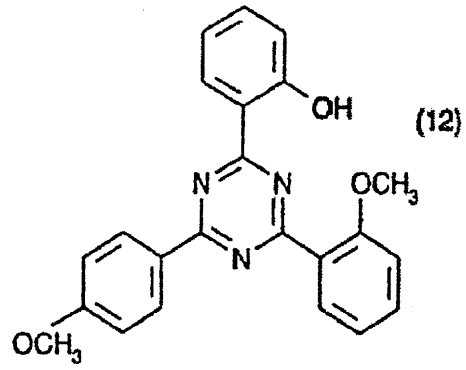
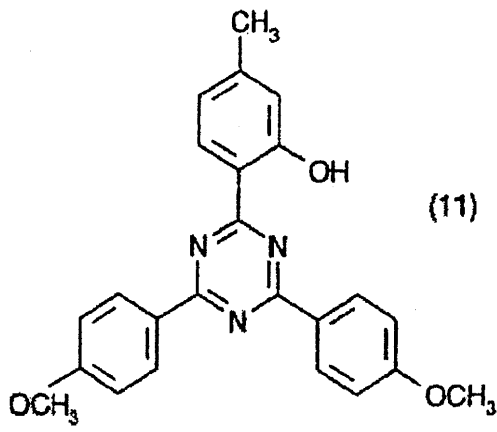
【0109】

10

20

30

【化5C】



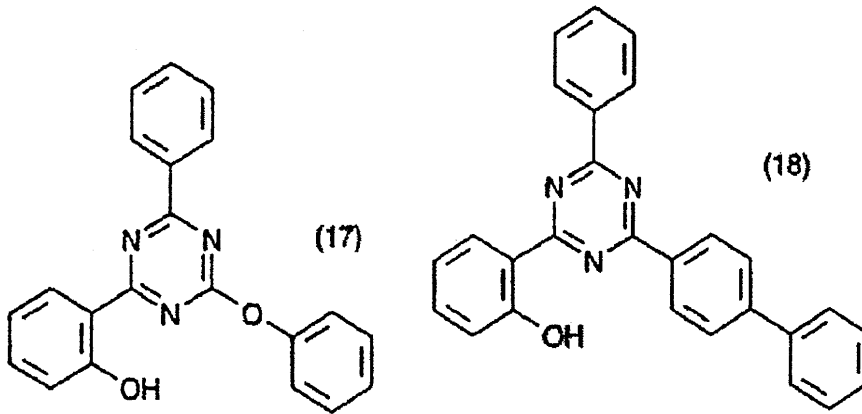
【0110】

10

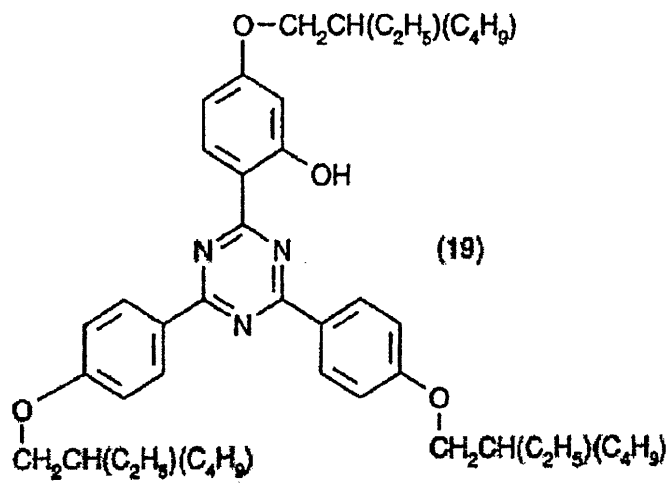
20

30

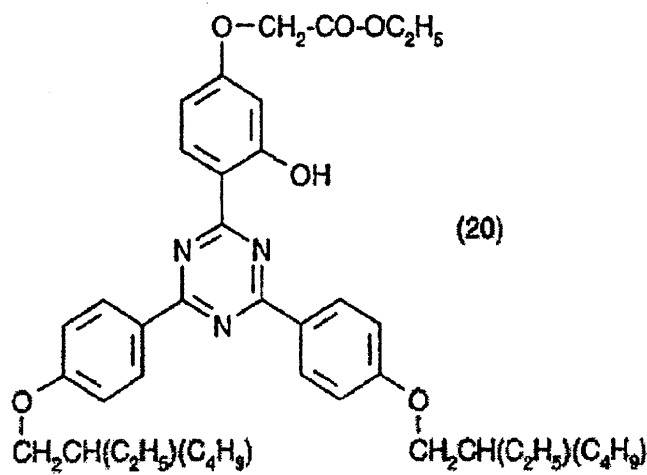
【化5D】



10



20

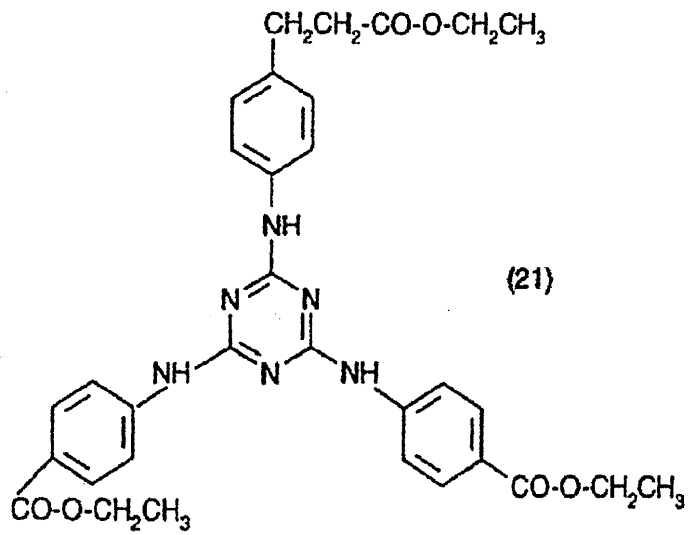


30

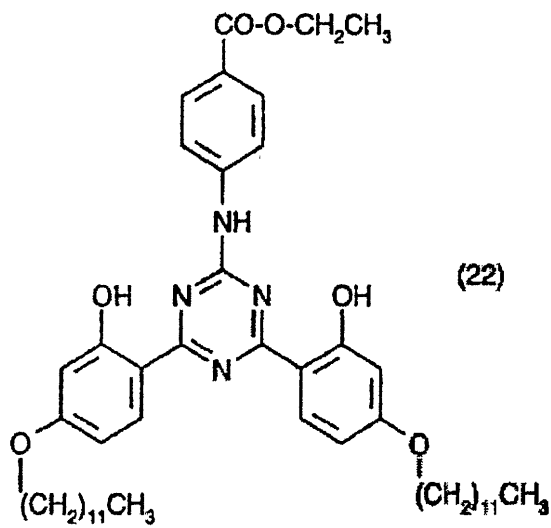
40

【0111】

【化 5 E】

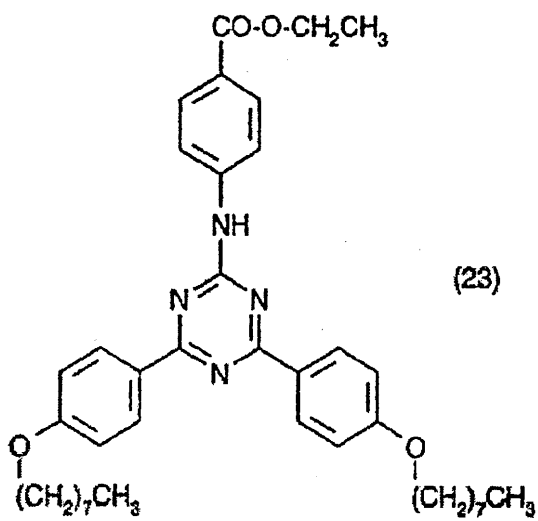


10



20

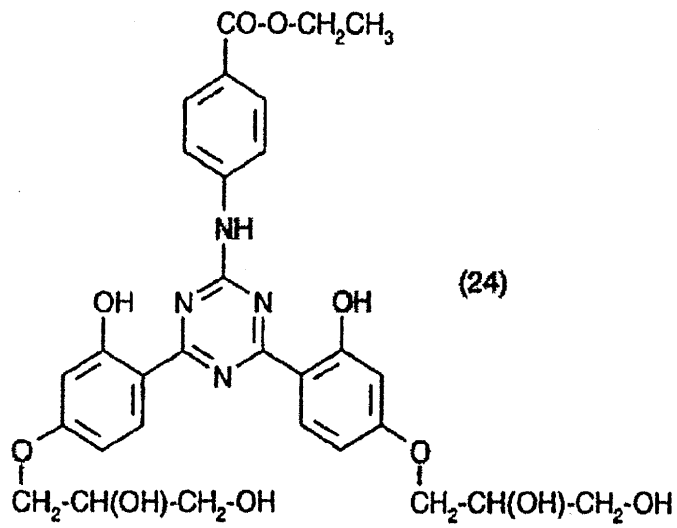
30



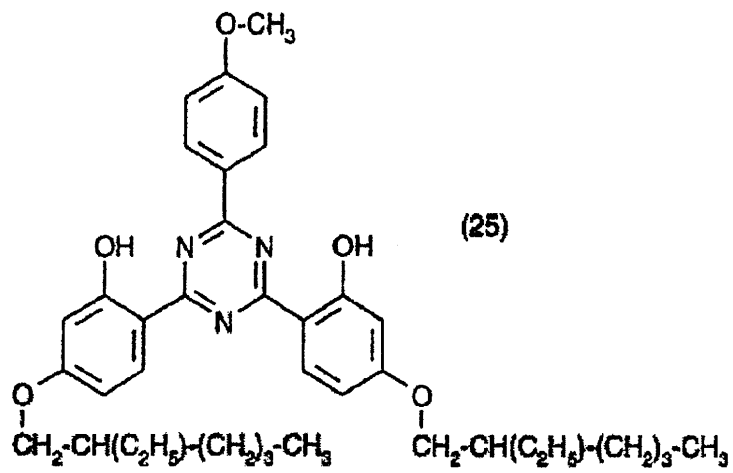
40

【 0 1 1 2 】

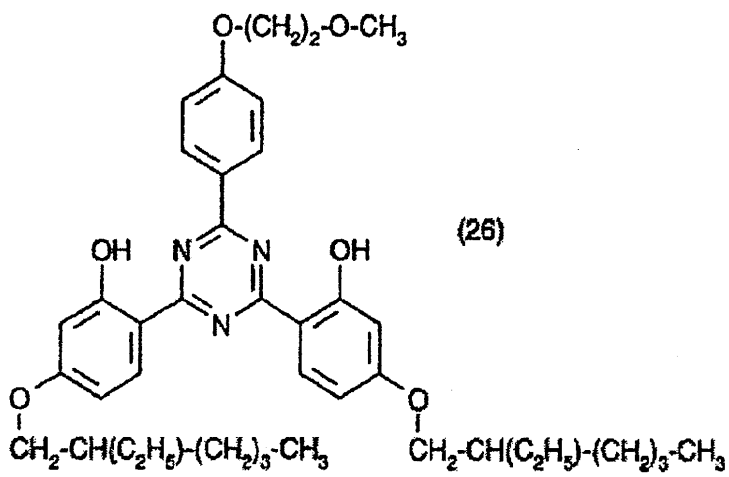
【化5F】



10



20

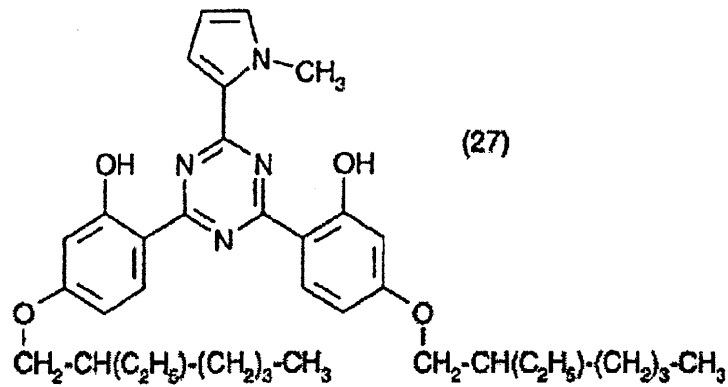


30

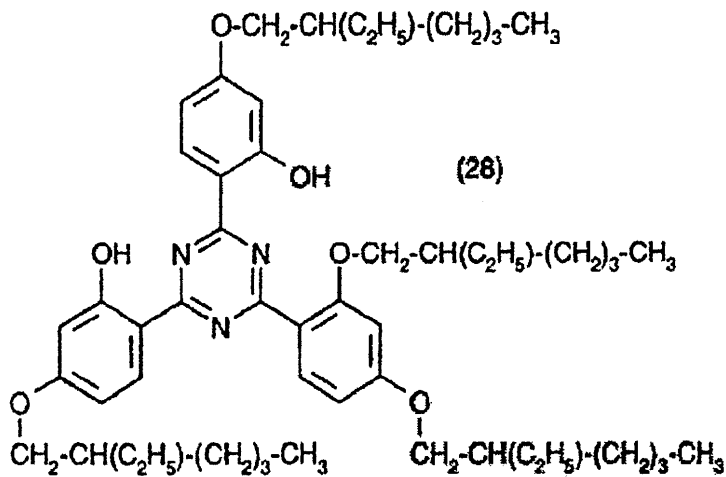
40

【0113】

【化5G】



10



20

【0114】

のうちの1つを有するもの、並びに2,4,6-トリス(ジイソブチル-4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン及び2,4-ビス(ジイソブチル-4'-アミノベンザルマロネート)-6-(4'-アミノベンジリデンカンフル)-s-トリアジンである。

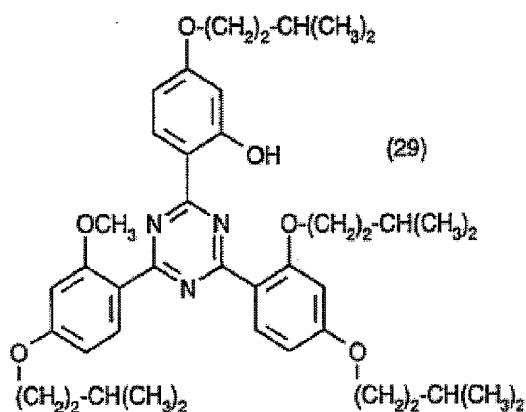
30

【0115】

Ciba-Geigyにより「Tinosorb S」の商標で市販されているビス-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が特に好ましい。

【0116】

【化6】



40

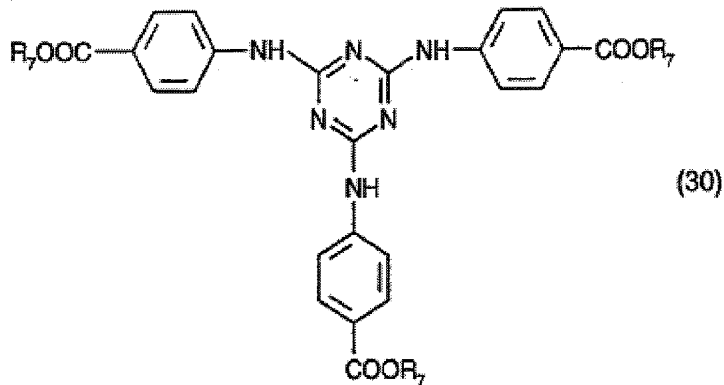
【0117】

特に好ましい式(2)の化合物は、次式を有するものである

50

【0118】

【化7】



10

【0119】

[式中、個々の基 R_7 は、同じものであるか又は異なり、それぞれ、水素;アルカリ金属; R_8 が水素若しくは有機基であるアンモニウム基 $N(R_8)_4$; $C_1 \sim C_{20}$ アルキル;又は1~10個のエチレンオキシド単位を含有しており、その末端OH基が $C_1 \sim C_3$ アルコールでエーテル化されているもよい、ポリオキシエチレン基である]。

【0120】

20

式(30)の化合物に関して、 R_7 は、アルカリ金属であるとき、カリウム、又はとりわけナトリウムであることが好ましく、 R_7 は、 R_8 がその先述の意味を有する基 $N(R_8)_4$ であるとき、モノ-、ジ-若しくはトリ- $C_1 \sim C_4$ アルキルアンモニウム塩、モノ-、ジ-若しくはトリ- $C_2 \sim C_4$ アルカノールアンモニウム塩、又はその $C_1 \sim C_{20}$ アルキルエステルであることが好ましく、 R_7 は、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基であるとき、 $C_6 \sim C_{12}$ アルキル基、より好ましくは $C_8 \sim C_9$ アルキル基、とりわけ3,5,5-トリメチルペンチル基、又は最も特定すれば2-エチルヘキシル基であることが好ましく、 R_7 は、ポリオキシエチレン基であるとき、この基が2~6個のエチレンオキシド単位を含有していることが好ましい。

【0121】

本発明によるトリアジンタイプのUV遮蔽剤の内から、ベンザルマロネート基及び/又はフェニルシアノアクリレート基を保有する不溶性s-トリアジン誘導体、例えば(記述内容の不可欠部分として参照により組み込まれている)出願EP-A-0790243に開示されているものも挙げる事ができる。

30

【0122】

これらのトリアジンタイプの不溶性UV遮蔽剤の内、以下の化合物が更に特定して挙げられる:

- 2,4,6-トリス(ジエチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、
- 2,4,6-トリス(ジイソプロピル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、
- 2,4,6-トリス(ジメチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、
- 2,4,6-トリス(エチル -シアノ-4-アミノケイ皮酸)-s-トリアジン。

40

【0123】

本発明によるトリアジンタイプのUV遮蔽剤の内から、ベンゾトリアゾール基及び/又はベンゾチアゾール基を保有する不溶性s-トリアジン誘導体、例えば(参照により組み込まれ、記述内容の不可欠部分を構成する)出願W098/25922に開示されているものも挙げる事ができる。

【0124】

これらの化合物の内から、以下のものをより特定して挙げる事ができる:

- 2,4,6-トリス[(3'-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-2'-ヒドロキシ-5'-メチル)フェニルアミノ]-s-トリアジン、
- 2,4,6-トリス[(3'-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチル)

50

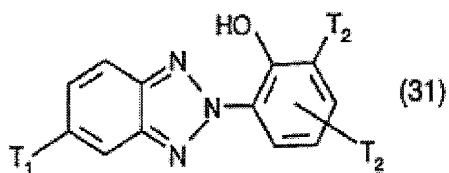
フェニルアミノ]-s-トリアジン。

【0125】

固体(ベンゾ)トリアゾールUV吸収剤の好ましい一部類は、次式を有するものである：

【0126】

【化8】



10

【0127】

[式中、 T_1 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、又は好ましくは水素であり、 T_2 は、水素、ヒドロキシル、又は $C_1 \sim C_{12}$ シクロアルキル若しくはアリール、例えばフェニル、好ましくは、 α -ジメチルベンジルで場合により置換されている $C_1 \sim C_{18}$ アルキルである。 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基は、直鎖状でも分枝状であってもよく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*tert*-オクチル、*n*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、イソオクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル又はオクタデシルであり、 $C_5 \sim C_{12}$ シクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル又はシクロオクチルであり、アリール基は、例

20

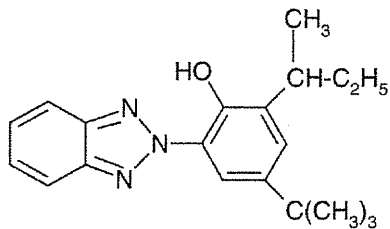
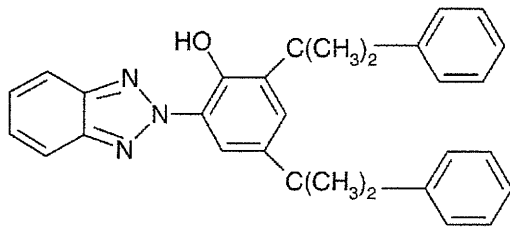
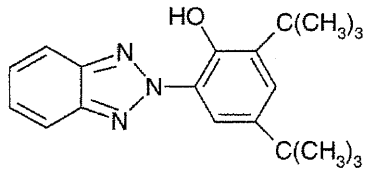
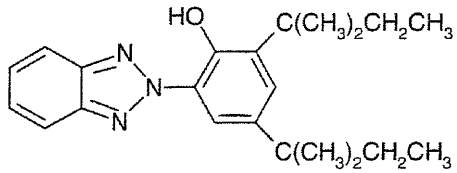
例えば、フェニル又はベンジルである]。

【0128】

式(31)の化合物の例として、以下の構造を持つCiba-Geigy社からの市販製品Tinuvin328、320、234及び350を挙げることができる：

【0129】

【化9】



10

20

【0130】

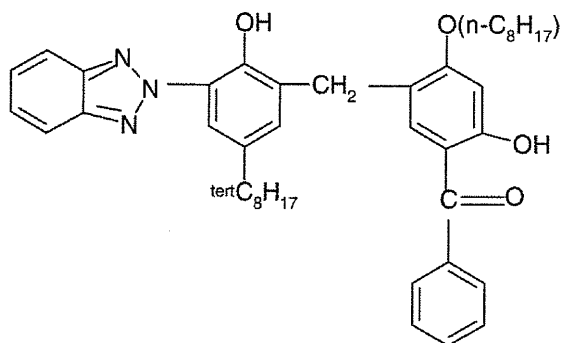
本発明によるベンゾトリアゾールタイプの不溶性有機UV遮蔽剤の内から、特許US568752 1、US5373037及びUS5362881に開示されている化合物、特に[2,4'-ジヒドロキシ-3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-2'-(n-オクトキシ)-5'-ベンゾイル]

30

ジフェニルメタン(Fairmount Chemical社よりMixxim PB30の名称で販売され、以下の構造を持つ)を挙げることができる:

【0131】

【化10】



40

【0132】

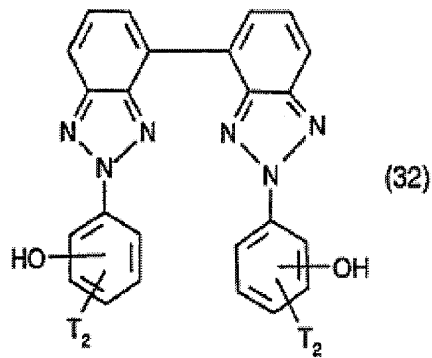
固体(ベンゾ)トリアゾールUV吸収剤の更に好ましい一部類は、次式を有するものである

:

50

【 0 1 3 3 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 3 4 】

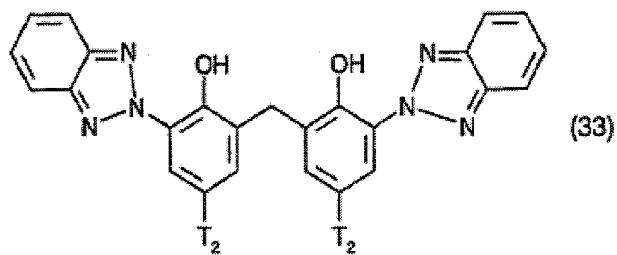
[式中、 T_2 は、その先述の意味を有する]。

【 0 1 3 5 】

固体トリアゾールUV吸収剤の更により好ましい一部類は、次式を有するものである：

【 0 1 3 6 】

【 化 1 2 】



20

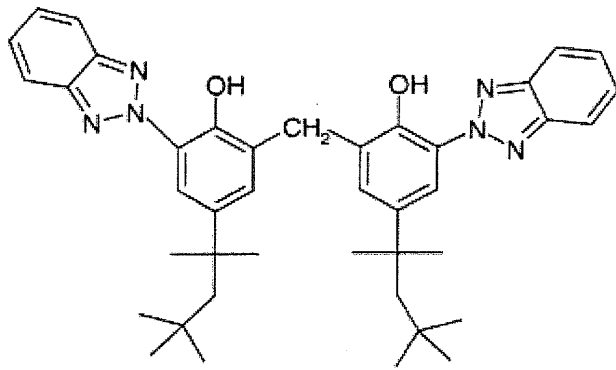
【 0 1 3 7 】

[式中、 T_2 は、その先述の意味を有し、好ましくはメチル、t-ブチル又は $-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_3$ である。したがって、好ましい固体トリアゾールUV吸収剤は、以下の通りである]。

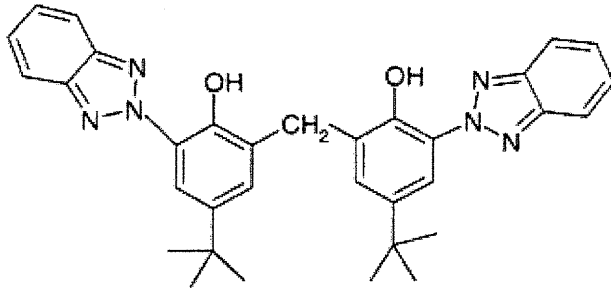
30

【 0 1 3 8 】

【化13】

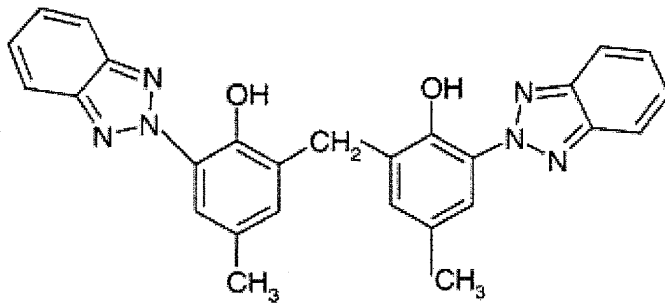


10



20

,及び



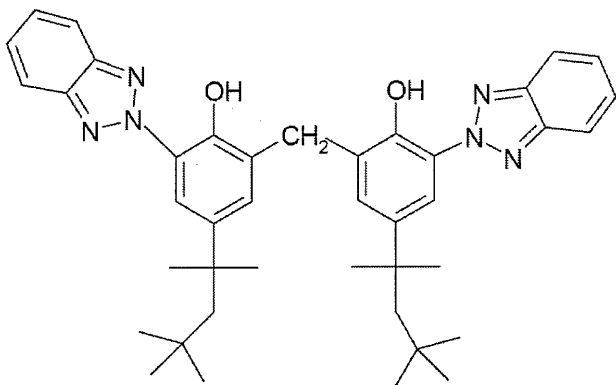
30

【0139】

より詳細には、粒子状固体有機UVフィルターは、次式の分子であろう。

【0140】

【化14】



40

【0141】

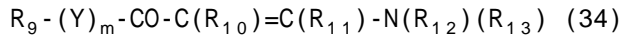
学術用語は2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]であり、例えばBASF社から商標名TINOSORB Mで販売されている、又はFairmount Chemical社から商標名MIXXIM BB100で販売されている、INCI名:メチレン

50

ビスベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノールである。

【0142】

固体ビニル基含有アミドUV吸収剤の好ましい一部類は、次式を有するものである



[式中、 R_9 は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル、又はOH、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、若しくは R_6 がその先述の意味を有するCO-OR₆から選択される1、2若しくは3個の置換基で場合により置換されているフェニルであり； R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は、同じものであるか又は異なり、それぞれ、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、好ましくは $C_1 \sim C_5$ アルキル、又は水素であり；YはN又はOであり；mは、その先述の意味を有する]。

【0143】

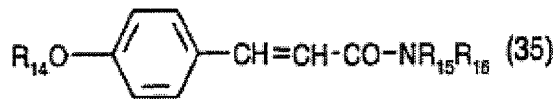
好ましい式(34)の化合物は、4-オクチル-3-ペンテン-2-オン、エチル-3-オクチルアミノ-2-ブテノエート、3-オクチルアミノ-1-フェニル-2-ブテン-1-オン、及び3-ドデシルアミノ-1-フェニル-2-ブテン-1-オンである。

【0144】

固体ケイ皮酸アミドUV吸収剤の好ましい一部類は、次式を有するものである

【0145】

【化15】



【0146】

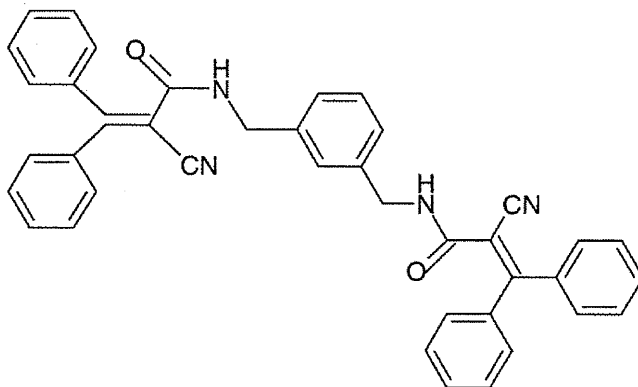
[式中、 R_{14} は、ヒドロキシ又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、好ましくはメトキシ若しくはエトキシであり； R_{15} は、水素又は $C_1 \sim C_4$ アルキル、好ましくはメチル若しくはエチルであり； R_{16} は、-(CONH)_m-フェニルであり、mは、その先述の意味を有し、フェニル基は、OH、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ、又は R_6 がその先述の意味を有するCO-OR₆から選択される1、2又は3個の置換基で場合により置換されている。 R_{16} は、フェニル、4-メトキシフェニル、又はフェニルアミノカルボニル基であることが好ましい]。

【0147】

例えば、次の構造を有する化合物のような特許US5888481に開示されているもの等のシンナムアミドダイマーも挙げることができる：

【0148】

【化16】



【0149】

式(1)～(35)の化合物は知られている。式(30)の化合物については、米国特許第4,617,390号に、その製造と共に記載されている。

【0150】

粒子状固体有機UVフィルターは、ベンゾトリアゾール誘導体、特に、フェニルベンゾト

10

20

30

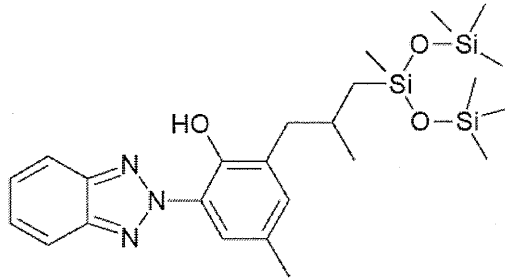
40

50

リアゾール誘導体、例えば、Rhodia Chimie社により「Silatrizole」の商標で、又はL'Oréal社により「Mexoryl XL」の商標で市販されている、以下に表すようなドロメトリゾールトリシロキサンであることが好ましい。

【0151】

【化17】



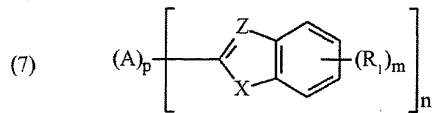
10

【0152】

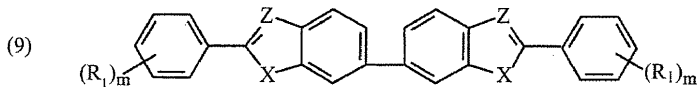
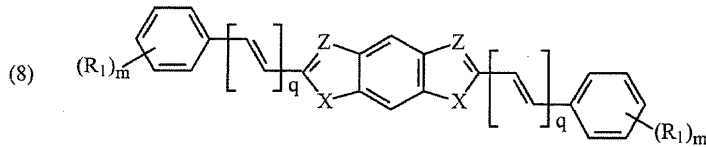
ベンザゾールタイプの不溶性有機遮蔽剤の内から、以下の式のうち1つに相当するものを挙げるができる：

【0153】

【化18】



20



30

【0154】

[式中、各X記号は、独立に、酸素原子若しくは硫黄原子又はNR₂基を表し、

各Z記号は、独立に、窒素原子又はCH基を表し、

各R₁記号は、独立に、OH基、ハロゲン原子、場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁ - 8アルキル基、又は直鎖状若しくは分枝状C₁ - 8アルコキシ基を表し、

各数値mは、独立に、0、1又は2の値を有し、

nは、両端を含む1 - 4の整数を表し、

pは0又は1に等しく、

各数値qは、独立に、0又は1に等しく、

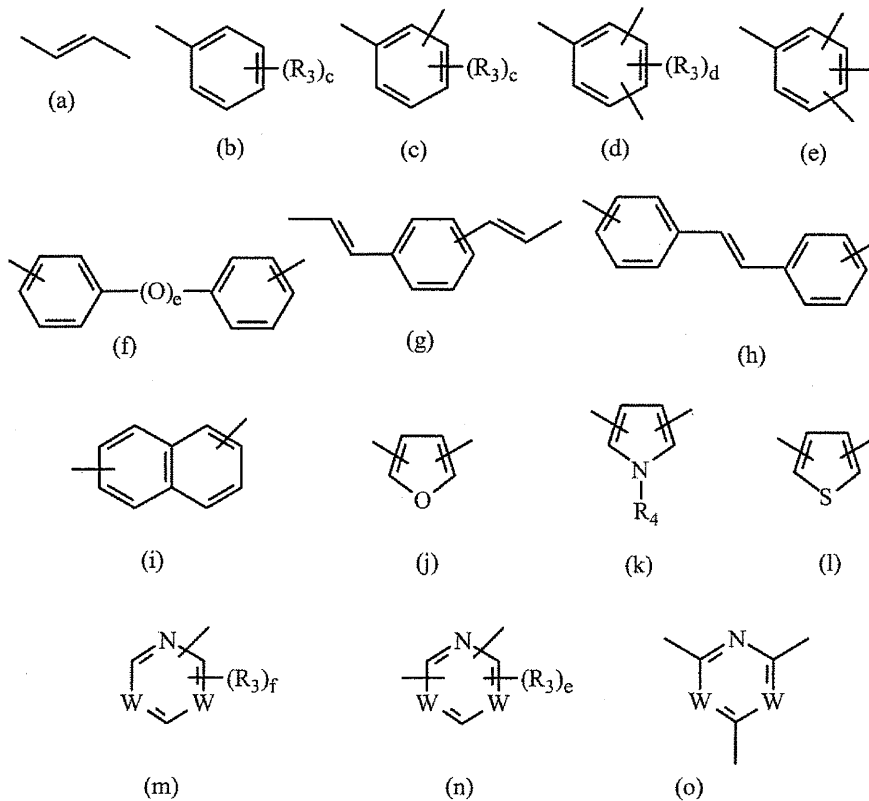
各R₂記号は、独立に、水素原子又はベンジル基、又は場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁ - 8アルキル基を表し、

Aは、次式のものから選択される原子価nを有する基を表す]：

【0155】

40

【化19】



10

20

【0156】

[式中、Wは、N又はCHを指し、各 R_3 記号は、独立に、ハロゲン原子又は直鎖状若しくは分枝状 $C_1 \sim 4$ アルキル基若しくはアルコキシ基若しくはヒドロキシ基を表し、 R_4 は、水素原子又は直鎖状若しくは分枝状 $C_1 \sim 4$ アルキル基を表し、 $c=0 \sim 4$ 、 $d=0 \sim 3$ 、 $e=0$ 又は1、及び $f=0 \sim 2$ である]。

【0157】

これらの化合物は、特に特許DE676103及びCH350763、特許US5501850、特許US5961960、特許出願EP0669323、特許US5518713、特許US2463264、論文J. Am. Chem. Soc.、79、5706～5708頁、1957年、論文J. Am. Chem. Soc.、82、609～611頁、1960年、特許出願EP0921126及び特許出願EP712855に開示されている。

30

【0158】

式(7)の好ましい化合物の例として、2-アリアルベンザゾール、2-(ベンゾオキサゾール-2-イル)-4-メチルフェノール、2-(1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-4-メトキシフェノール又は2-(ベンゾチアゾール-2-イル)フェノールのファミリーを挙げることができ、これらの化合物は、例えば、特許CH350763に開示されている方法に従って調製することが可能である。

【0159】

式(7)の好ましい化合物の例として、ベンゾイミダゾリルベンザゾール、2,2'-ビスベンゾイミダゾール、5,5',6,6'-テトラメチル-2,2'-ビスベンゾイミダゾール、5,5'-ジメチル-2,2'-ビスベンゾイミダゾール、6-メトキシ-2,2'-ビスベンゾイミダゾール、2-(1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)-ベンゾチアゾール、2-(1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)ベンゾオキサゾール及びN,N'-ジメチル-2,2'-ビスベンゾイミダゾールのファミリーが挙げられ、これらの化合物を、特許US5961960及びUS2463264に開示されている手順に従って調製することが可能である。

40

【0160】

式(7)の好ましい化合物の例として、フェニレンベンザゾール、1,4-フェニレンビス(2-ベンゾオキサゾリル)、1,4-フェニレンビス(2-ベンゾイミダゾリル)、1,3-フェニレンビ

50

ス(2-ベンゾオキサゾリル)、1,2-フェニレンビス(2-ベンゾオキサゾリル)、1,2-フェニレンビス(ベンゾイミダゾリル)、1,4-フェニレンビス(N-(2-エチルヘキシル)-2-ベンゾイミダゾリル)及び1,4-フェニレンビス(N-トリメチルシリルメチル-2-ベンゾイミダゾリル)のファミリーが挙げられ、これらの化合物を、特許US2463264及び刊行物J. Am. Chem. Soc.、82、609頁(1960年)及びJ. Am. Chem. Soc.、79、5706～5708頁(1957年)に開示されている手順に従って調製することが可能である。

【0161】

式(7)の好ましい化合物の例として、ベンゾフラニルベンゾオキサゾール、2-(2-ベンゾフラニル)ベンゾオキサゾール、2-(ベンゾフラニル)-5-メチルベンゾオキサゾール及び2-(3-メチル-2-ベンゾフラニル)ベンゾオキサゾールのファミリーを挙げることができ、これらの化合物は、特許US5518713に開示されている手順に従って調製することが可能である。

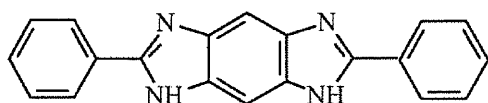
10

【0162】

式(8)の好ましい化合物として、例えば、次式に相当する、2,6-ジフェニル-1,7-ジヒドロベンゾ[1,2-d;4,5-d']ジイミダゾール:

【0163】

【化20】



20

【0164】

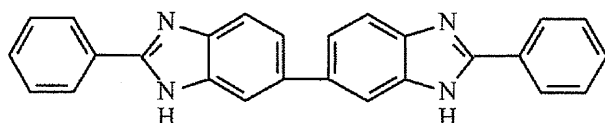
又は2,6-ジスチリル-1,7-ジヒドロベンゾ[1,2-d;4,5-d']ジイミダゾール又は2,6-ジ(p-tert-ブチルスチリル)-1,7-ジヒドロベンゾ[1,2-d;4,5-d']ジイミダゾールを挙げる事ができ、これらの化合物は出願EP0669323に従って調製できる。

【0165】

式(9)の好ましい化合物として、次式の5,5'-ビス(2-フェニルベンゾイミダゾール)を挙げる事ができ:

【0166】

【化21】



30

【0167】

この調製については、J. Chim. Phys.、64、1602頁(1967年)に記載されている。

【0168】

UV照射を遮蔽するこれらの固体有機化合物の内、2-(1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)ベンゾオキサゾール、6-メトキシ-2,2'-ビスベンゾイミダゾール、2-(1H-ベンゾイミダゾール-2-イル)ベンゾチアゾール、1,4-フェニレンビス(2-ベンゾオキサゾリル)、1,4-フェニレンビス(2-ベンゾイミダゾリル)、1,3-フェニレン-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)、1,2-フェニレンビス(2-ベンゾオキサゾリル)、1,2-フェニレンビス(2-ベンゾイミダゾリル)及び1,4-フェニレンビス(N-トリメチルシリルメチル-2-ベンゾイミダゾリル)がことさら優先される。

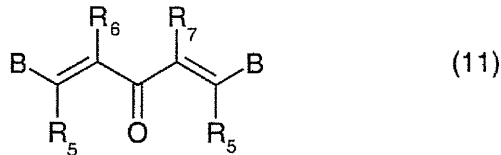
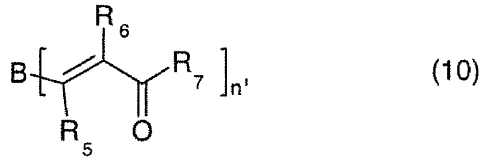
40

【0169】

アリールピニレンケトンタイプの固体有機遮蔽剤の内から、次式(10)及び(11)のいずれかに相当するものを挙げる事ができる:

【0170】

【化22】



10

【0171】

[式中:

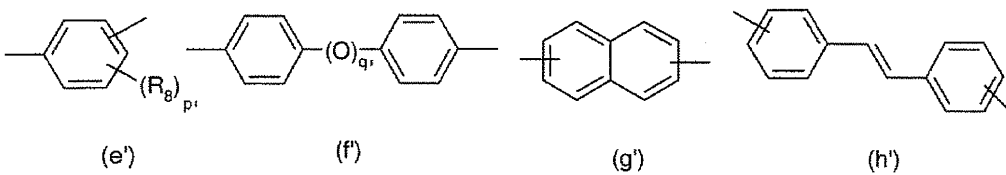
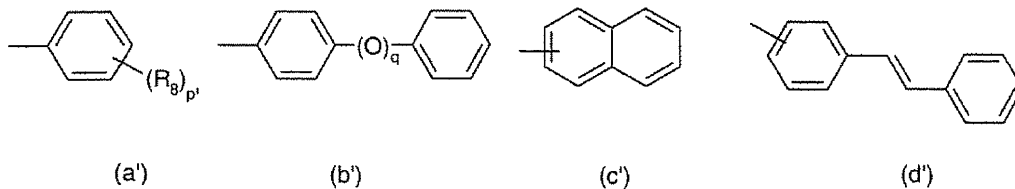
n'=1又は2であり、

Bは、n'=1の場合の式(10)で、若しくは式(11)で、次式(a')~(d')から選択されるアリール基である、又はn'=2の場合の式(10)で、次式(e')~(h')から選択される基である]:

【0172】

【化23】

20



30

【0173】

[式中:

各R₈記号は、独立に、OH基、ハロゲン原子、場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁~₆アルキル基、場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁~₆アルコキシ基、直鎖状若しくは分枝状C₁~₅アルコシカルボニル基、又は場合によりケイ素原子若しくはアミノ酸官能基を含む直鎖状若しくは分枝状C₁~₆アルキルスルホンアミド基を表し、

40

p'は、両端を含む0~4の整数を表し、

q'は、0又は1を表し、

R₅は、水素又はOH基を表し、R₆は、水素、場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁~₆アルキル基、シアノ基、C₁~₆アルキルスルホニル基、又はフェニルスルホニル基を表し、R₇は、場合によりケイ素原子又は二環を形成可能なフェニル基を含み、場合により1個又は2個のR₄基で置換される直鎖状又は分枝状C₁~₆アルキル基を表す、或いはR₆及びR₇は共同して、一環、二環又は三環のC₂~₁₀炭化水素性残基を形成し、これは、場合により1個以上の窒素原子、硫黄原子及び酸素原子によって遮断され、別のカル

50

ポニルを含むことができ、場合により直鎖状又は分枝状 $C_1 \sim C_8$ アルキルスルホンアミド基で置換され、場合によりケイ素原子又はアミノ酸官能基を含むが、但し $n'=1$ の場合、 R_6 及び R_7 はショウノウ環(camphor nucleus)を形成しない]。

【0174】

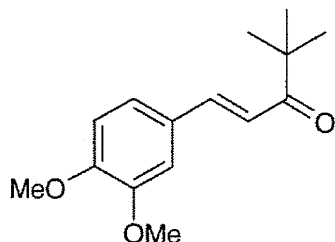
$n'=1$ であり、UV照射を遮蔽し、平均粒径10nm~5 μ mを有する式(10)の化合物の例として、以下のファミリーを挙げることができる：

- 出願JP04134042に開示されているスチリルケトンタイプの化合物、例えば1-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,4-ジメチルペンタ-1-エン-3-オン：

【0175】

【化24】

10



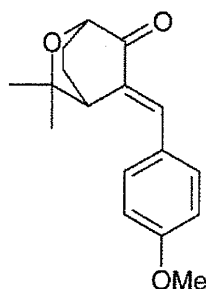
【0176】

- E. Marianiらによる16th IFSCC Congress, New York(1990年)の記事に記載されているもの等のベンジリデンシネオールタイプの化合物、例えば1,3,3-トリメチル-5-(4-メトキシベンジリデン)-2-オキサビシクロ[2.2.2]オクタン-6-オン：

20

【0177】

【化25】



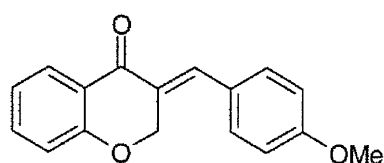
30

【0178】

- 出願JP04134043に開示されているもの等のベンジリデンクロマノンタイプの化合物、例えば3-(4-メトキシベンジリデン)-2,3,4a,8a-テトラヒドロ-クロメン-4-オン：

【0179】

【化26】



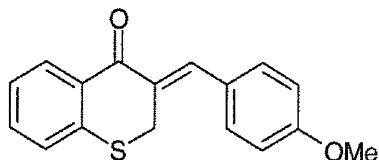
40

【0180】

- 出願JP04134043に開示されているもの等のベンジリデンチオクロマノンタイプの化合物、例えば3-(4-メトキシベンジリデン)-2,3,4a,8a-テトラヒドロ-クロメン-4-チオン：

【0181】

【化27】



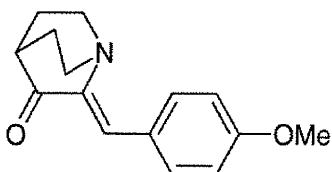
【0182】

- 出願EP0576974に開示されているもの等のベンジリデンキヌクリジノンタイプの化合物、例えば4-メトキシベンジリデン-1-アザビスクロ[2.2.2]オクタン-3-オン:

10

【0183】

【化28】



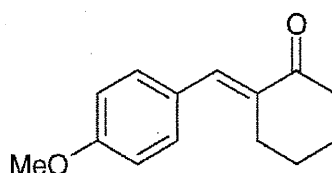
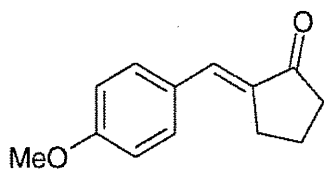
【0184】

- 出願FR2395023に開示されているもの等のベンジリデンシクロアルカノンタイプの化合物、例えば2-(4-メトキシベンジリデン)シクロペンタノン及び2-(4-メトキシベンジリデン)シクロヘキサノン:

20

【0185】

【化29】



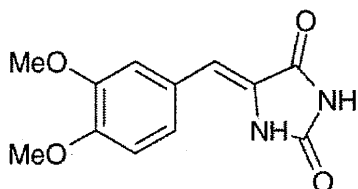
30

【0186】

- 出願JP01158090に開示されているもの等のベンジリデンヒダントインタイプの化合物、例えば5-(3,4-ジメトキシベンジリデン)イミダゾリジン-2,4-ジオン:

【0187】

【化30】



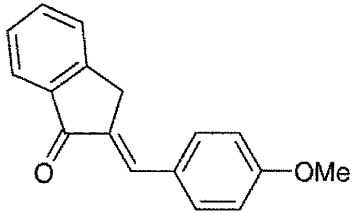
40

【0188】

- 出願JP04134043に開示されているもの等のベンジリデンインダノンタイプの化合物、例えば2-(4-メトキシベンジリデン)インダン-1-オン:

【0189】

【化31】



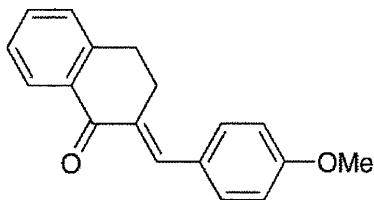
【0190】

- 出願JP04134043に開示されているもの等のベンジリデンテトラロンタイプの化合物、
例えば2-(4-メトキシベンジリデン)-3,4-ジヒドロ-2H-ナフタレン-1-オン:

10

【0191】

【化32】



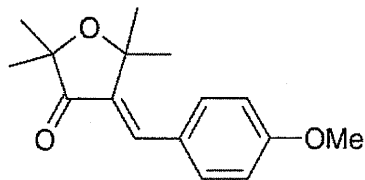
20

【0192】

- 出願EP0390683に開示されているもの等のベンジリデンフラノンタイプの化合物、例え
ば4-(4-メトキシベンジリデン)-2,2,5,5-テトラメチルジヒドロフラン-3-オン:

【0193】

【化33】



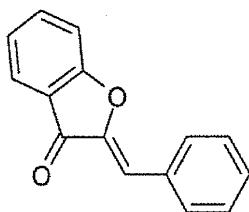
30

【0194】

- 出願JP04134041に開示されているもの等のベンジリデンベンゾフランタイプの化合
物、例えば2-ベンジリデンベンゾフラン-3-オン:

【0195】

【化34】



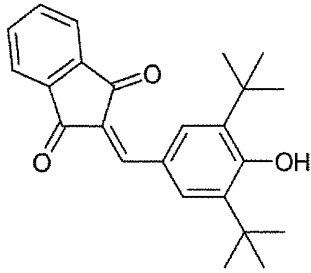
40

【0196】

- ベンジリデンインダンジオンタイプの化合物、例えば2-(3,5-ジ(tert-ブチル)-4-ヒド
ロキシベンジリデン)インダン-1,3-ジオン:

【0197】

【化35】



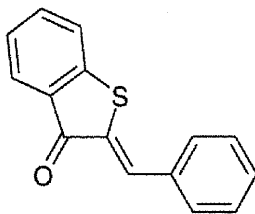
10

【0198】

- 出願JP04134043に開示されているもの等のベンジリデンベンゾチオフラノンタイプの化合物、例えば2-ベンジリデンベンゾ[b]チオフェン-3-オン:

【0199】

【化36】



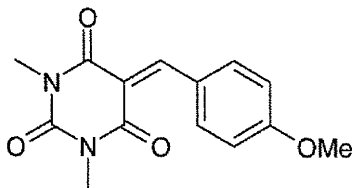
20

【0200】

- ベンジリデンバルピツールタイプの化合物、例えば5-(4-メトキシベンジリデン)-1,3-ジメチルピリミジン-2,4,6-トリオン:

【0201】

【化37】



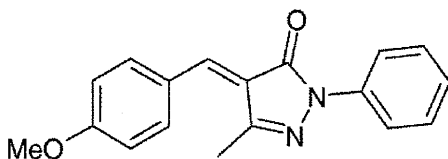
30

【0202】

- ベンジリデンピラゾロンタイプの化合物、例えば4-(4-メトキシベンジリデン)-5-メチル-2-フェニル-2,4-ジヒドロピラゾール-3-オン:

【0203】

【化38】



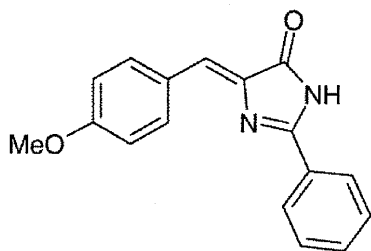
40

【0204】

- ベンジリデンイミダゾロンタイプの化合物、例えば5-(4-メトキシベンジリデン)-2-フェニル-3,5-ジヒドロイミダゾール-4-オン:

【0205】

【化39】

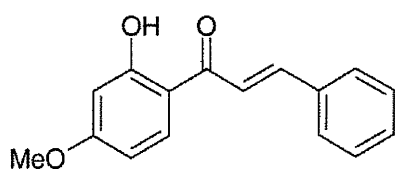


【0206】

- カルコンタイプの化合物、例えば1-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-3-フェニルプロペノン:

【0207】

【化40】

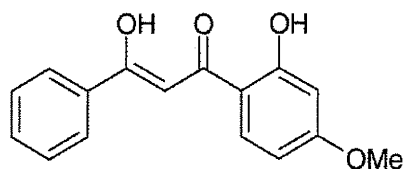


【0208】

- 文献FR2506156に開示されているベンジリデノン化合物、例えば3-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-3-フェニルプロペノン:

【0209】

【化41】



【0210】

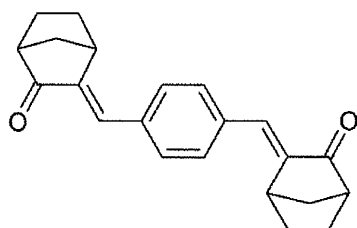
$n'=2$ で、不溶性であり、UV照射を遮蔽し、平均粒径10nm~5 μ mを有する式(10)の化合物の例として、以下のファミリーを挙げるができる:

【0211】

- 文献EP0693471に開示されているフェニレンビス(メチリデンノルカンフル)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス{3-メチリデンピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン}:

【0212】

【化42】



【0213】

- 文献FR2528420に開示されているフェニレンビス(メチリデンカンフル)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス{3-メチリデン-1,7,7-トリメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン}:

10

20

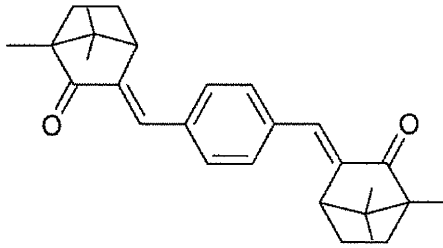
30

40

50

【 0 2 1 4 】

【 化 4 3 】



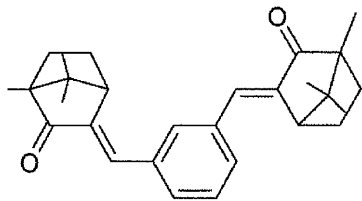
10

【 0 2 1 5 】

又は1,3-フェニレンビス{3-メチリデン-1,7,7-トリメチルピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-オン}:

【 0 2 1 6 】

【 化 4 4 】



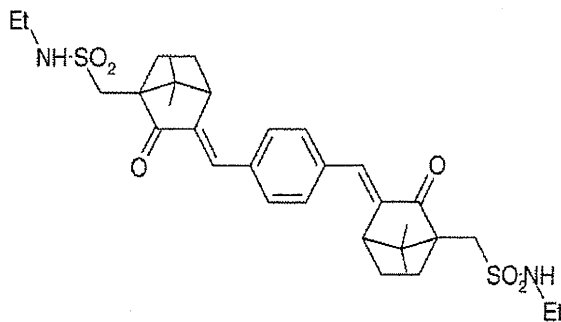
20

【 0 2 1 7 】

- 文献FR2529887に開示されているもの等のフェニレンビス(メチリデンカンフルスルホンアミド)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス{3,3'-メチリデンカンフル-10,10'-エチルスルホンアミド又は-(2-エチルヘキシル)スルホンアミド}:

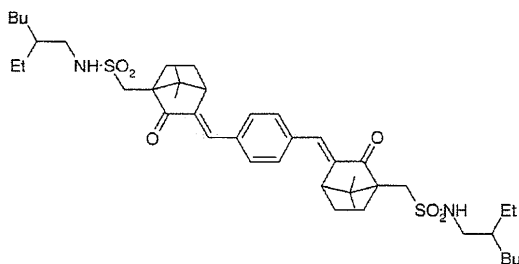
【 0 2 1 8 】

【 化 4 5 】



30

又は



40

【 0 2 1 9 】

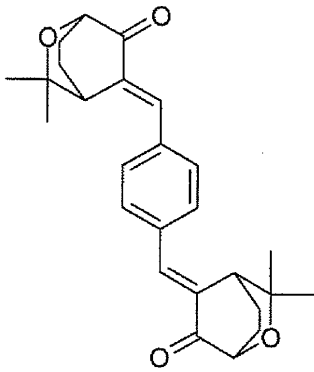
- E. Marianiらによる16th IFSCC Congress, New York(1990年)の論文に記載されているフェニレンビス(メチリデンシネオール)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス{5-

50

メチリデン-3,3-ジメチル-2-オキサ-ビシクロ[2.2.2]オクタン-6-オン}:

【0220】

【化46】



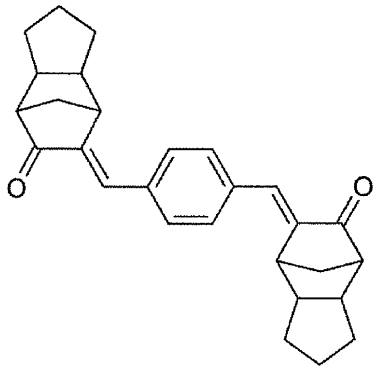
10

【0221】

- 出願EP0694521に開示されているフェニレンビス(メチリデンケトトリシクロデカン)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス(オクタヒドロ-4,7-メタノ-6-インデン-5-オン):

【0222】

【化47】



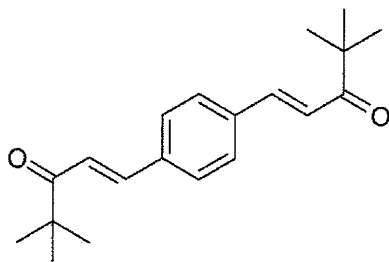
30

【0223】

- 出願JP04134041に開示されているもの等のフェニレンビス(アルキレンケトン)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス(4,4-ジメチルペンタ-1-エン-3-オン):

【0224】

【化48】



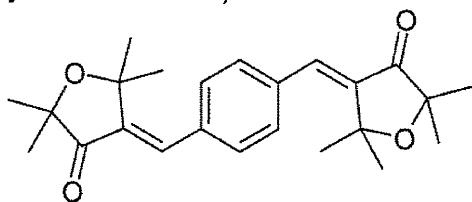
40

【0225】

- 出願FR2638354に開示されているフェニレンビス(メチリデンフラン)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス(4-メチリデン-2,2,5,5-テトラメチルジヒドロフラン-3-オン):

【0226】

【化49】

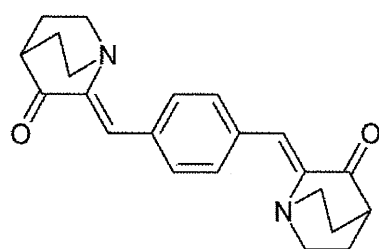


【0227】

- 出願EP0714880に開示されているもの等のフェニレンビス(メチリデンキヌクリジノン)タイプの化合物、例えば1,4-フェニレンビス{2-メチリデン-1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン-3-オン}:

【0228】

【化50】



20

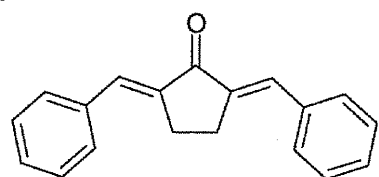
【0229】

式(11)の化合物として、以下のファミリーを挙げるができる:

- ビス(ベンジリデン)シクロアルカノンタイプの化合物、例えば2,5-ジ(ベンジリデン)シクロペンタノン:

【0230】

【化51】



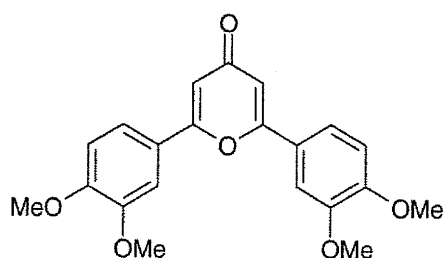
30

【0231】

- 文献JP04290882に開示されている -ピロンタイプの化合物、例えば2,6-ビス(3,4-ジメトキシフェニル)ピラン-4-オン:

【0232】

【化52】



40

【0233】

これらのアリールビニレンケトンタイプのUV照射を遮蔽する不溶性有機化合物の内、 $n' = 2$ である式(10)の化合物がことさら優先される。

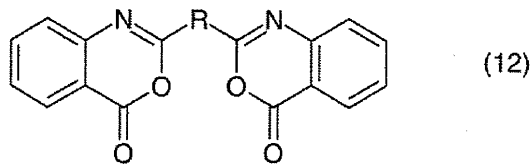
50

【0234】

フェニレンビス(ベンゾオキサジノン)タイプの固体有機遮蔽剤の内から、次式(12)に相当するものを挙げる事ができ:

【0235】

【化53】



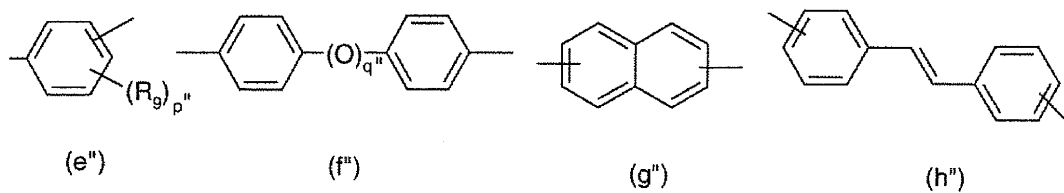
10

【0236】

[式中に、次式(e'') ~ (h'')から選択される二価芳香族残基を表すRを含む]。

【0237】

【化54】



20

【0238】

[式中:

各R₉記号は、独立に、OH基、ハロゲン原子、場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁ - ₆アルキル基、場合によりケイ素原子を含む直鎖状若しくは分枝状C₁ - ₆アルコキシ基、直鎖状若しくは分枝状C₁ - ₅アルコキシカルボニル基、又は場合によりケイ素原子若しくはアミノ酸官能基を含む直鎖状若しくは分枝状C₁ - ₆アルキルスルホンアミド基を表し、

p''は、両端を含む0~4の整数を表し、

q''は、0又は1を表す]。

30

【0239】

不溶性であり、UV照射を遮蔽し、平均粒径10nm~5μmを有する式(12)の化合物の例として、以下の誘導体を挙げる事ができる:

- 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)(Cytec社製の市販製品Cyasorb UV-3638)、
- 2,2'-(4,4'-ビフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、
- 2,2'-(2,6-ナフチレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)。

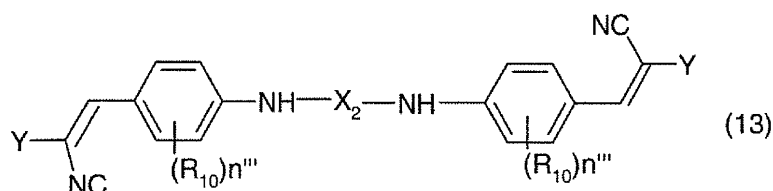
【0240】

アクリロニトリルアミド、スルホンアミド又はカルバメート誘導体タイプの固体有機遮蔽剤の内から、次式(13)に相当するものを挙げる事ができる:

40

【0241】

【化55】



【0242】

[式中:

50

R₁₀は、直鎖状又は分枝状のC₁ - ₈アルキル基を表し、

n'''は、0、1又は2の値を有し、

X₂は、式-(C=O)-R₁₁-(C=O)-、-SO₂-R₁₁-SO₂-又は-(C=O)-O-R₁₁-O-(C=O)-の二価の基を表し、

Yは、a-(C=O)-R₁₂基又は-SO₂R₁₃基を表し、

R₁₁は、単結合、又は1個以上のヒドロキシル置換基を保有することができ、炭素系鎖の中に、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子から選択される1個以上のヘテロ原子を含むことができる、直鎖状若しくは分枝状の二価のC₁ - C₃₀アルキレン基若しくはC₃ - C₃₀アルケニレン基を表し、

R₁₂は、-OR₁₄基又は-NHR₁₄基を表し、

R₁₃は、非置換又はC₁ - C₄アルキル基若しくはアルコキシ基で置換される、直鎖状若しくは分枝状C₁ - C₃₀アルキル基又はフェニル環を表し、

R₁₄は、1個以上のヒドロキシル置換基を保有することができ、炭素系鎖の中に、酸素原子、窒素原子及びケイ素原子から選択される1個以上のヘテロ原子を含むことができる、直鎖状又は分枝状のC₁ - C₃₀アルキル基又はC₃ - C₃₀アルケニレン基を表す。

【0243】

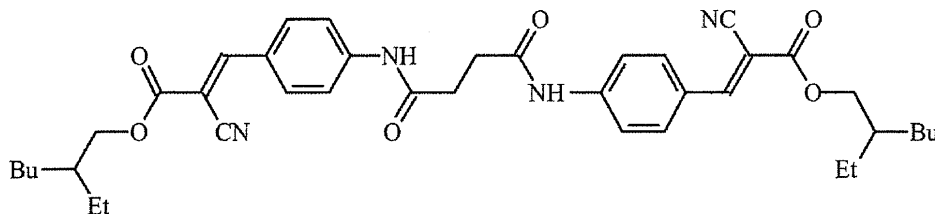
シアノ置換基がパラ-アミノフェニル置換基に対してシス位にある異性体のみが上式(13)で表されるが、この式は、対応するトランス異性体をも含むと理解すべきであり、2つの二重結合それぞれに対して、独立に、シアノ及びパラ-アミノフェニル置換基は互いにシス又はトランス立体配置であり得る。

【0244】

例えば、次式の2-エチルヘキシル2-シアノ-3-[4-(アセチルアミノ)フェニル]アクリレートダイマーを挙げるができる：

【0245】

【化56】



【0246】

本発明による固体有機遮蔽剤の別の特定のファミリーは、スルホン酸又はカルボン酸有機遮蔽剤の多価金属塩(例えば、Ca²⁺、Zn²⁺、Mg²⁺、Ba²⁺、Al³⁺又はZr⁴⁺)、例えばベンジリデンカンフルのスルホン化誘導体の多価金属塩、例えば出願FR-A 2 639 347に開示されているもの；ベンゾイミダゾールのスルホン化誘導体の多価金属塩、例えば出願EP-A-893 119に開示されているもの；又はケイ皮酸誘導体の多価金属塩、例えば出願JP-87 166 517に開示されているものである。

【0247】

また、特許出願W093/10753、W093/11095及びW095/05150に開示されているUV-A及び/又はUV-B有機遮蔽剤の金属又はアンモニウム又は置換アンモニウム錯体も挙げるができる。

【0248】

粒子状固体スルホン化ベンゾイミダゾールUV吸収剤の好ましい一部類は、次式を有するものである

【0249】

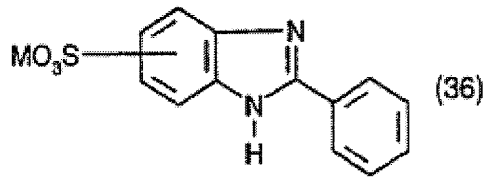
10

20

30

40

【化57】



【0250】

[式中、Mは、水素、又はアルカリ金属、好ましくはナトリウム、アルカリ土類金属、例えば、マグネシウムやカルシウム、又は亜鉛である]。 10

【0251】

式(1)~(35)の化合物において、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル基は、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、イソオクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、又はオクタデシルでよく、 $C_1 \sim C_{18}$ アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、*n*-ヘキソキシ、*n*-ヘプトキシ、*n*-オクトキシ、イソオクトキシ、*n*-ノノキシ、*n*-デコキシ、*n*-ウンデコキシ、*n*-ドデコキシ、テトラデコキシ、ヘキサデコキシ、又はオクタデコキシであってよく、メトキシ及びエトキシが好ましい。 20

【0252】

$C_1 \sim C_{18}$ カルボキシアルキルとしては、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシプロピル、カルボキシイソプロピル、カルボキシブチル、カルボキシイソブチル、カルボキシアミル、カルボキシヘキシル、カルボキシヘプチル、カルボキシオクチル、カルボキシイソオクチル、カルボキシノニル、カルボキシデシル、カルボキシウンデシル、カルボキシドデシル、カルボキシテトラデシル、カルボキシヘキサデシル、及びカルボキシオクタデシルが挙げられ、カルボキシメチルが好ましい。 20

【0253】

$C_5 \sim C_8$ シクロアルキルとしては、シクロペンチル、シクロヘキシル、及びシクロオクチルが挙げられる。 30

【0254】

粒子状固体有機UVフィルターは、ベンゾトリアゾール誘導体、オキサニリド誘導体、トリアジン誘導体、トリアゾール誘導体、ビニル基含有アミド、ケイ皮酸アミド、及びスルホン化ベンゾイミダゾールからなる群から選択されるものでよい。 30

【0255】

また、粒子状固体有機UVフィルターは、固体形態のメチレンビス(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール)誘導体から選択されることも好ましい。 30

【0256】

メチレンビス-ベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール、例えばFairmount Chemical社により「Mixxim BB/200」の商標で固体形態にて市販されている2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-メチル-フェノール]、又はBASF社により「Tinosorb M」の商標で、若しくはFairmount Chemical社により「Mixxim BB/100」の商標で水性分散液中微粉化形態にて市販されている2,2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]、及び米国特許第5,237,071号、第5,166,355号、GB-2,303,549、DE-197,26,184及びEP-893,119に記載の誘導体が特に好ましい。 40

【0257】

粒子状固体有機UVフィルターは、複合顔料中で、粒子状固体有機UVフィルターに対する小型コア粒子の質量比が10:90~90:10、好ましくは30:70~80:20、より好ましくは40:60~50:50の比率で使用してよい。 50

【0258】

(着色顔料)

上記の通り、小型コア粒子上の被覆層は、少なくとも1種の着色顔料を含んでもよい。

【0259】

用語「着色顔料」は、不溶性であり、それらを含む組成物を着色するものである、白色又は有色の任意の形状の無機又は有機の粒子を意味すると理解すべきである。

【0260】

着色顔料を使用する場合、複合顔料は、着色顔料が凝集せず、基材上に広がるので、彩度の高いよりクリアな外観をもたらす点で効果を有する。遊離着色顔料は、容易に凝集し、彩度の低いくすんだ外観を皮膚に与えることに留意すべきである。したがって、着色顔料を含む化粧品の色は不透明で暗色であり得る。一方、本発明による複合顔料は、クリアで明るい色調を与えることができる。

10

【0261】

顔料は、白色でも有色でもよく、無機及び/又は有機でよく、一般に1µm以上の平均粒径を有する。

【0262】

使用することのできる無機顔料の中でも、限定はしないが、場合により表面処理されている二酸化チタン、酸化ジルコニウム又は酸化セリウム、並びに酸化亜鉛、(黒色、黄色、若しくは赤色)酸化鉄又は酸化クロム、マンガン紫、ウルトラマリンブルー、水酸化クロム水和物、及び第二鉄青、硫酸バリウム、又はアルミニウム粉末、銅粉末、銀粉末若しくは金粉末等の金属粉末を挙げることができる。

20

【0263】

着色顔料の粒径は限定されない。特定の実施形態において、着色顔料は、100nmから1µm未満、好ましくは100nmから500nm未満、より好ましくは100nmから300nm未満の平均粒径を有してよい。

【0264】

着色顔料の粒子は、小型コア粒子上にしっかりと接着できるので、着色顔料は皮膚上の毛穴から皮膚に浸透することはない。更に、着色顔料が刺激したとしても、これは小型コア粒子上のみにしか存在しないので、大量の着色顔料が皮膚に直接接触することはない。したがって、本発明による複合顔料は、着色顔料の凝集物よりも安全である。

30

【0265】

使用することのできる有機顔料の中でも、限定はしないが、カーボンブラック、D&Cタイプの顔料及びレーキ、例えば、コチニールカルミン系及びバリウム、ストロンチウム、カルシウム、又はアルミニウム系のレーキを挙げることができる。例えば、Red 202 (カルシウムビス[2-(3-カルボキシ-2-ヒドロキシナフチルアゾ)-5-メチルベンゼンスルホネート])は、D&Cタイプの顔料として使用することができる。

【0266】

着色顔料は、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化クロム、マンガン紫、ウルトラマリンブルー、水酸化クロム水和物、第二鉄青、アルミニウム粉末、銅粉末、銀粉末、金粉末、硫酸バリウム、カーボンブラック、D&Cタイプの顔料、レーキ、真珠光沢顔料、及び、これらの混合物から選択されることが好ましい。

40

【0267】

用語「真珠光沢顔料」は、ある種の貝によってその貝殻の中で産出され、又は、そうではなく合成された粒子等の任意の形状の虹色に輝く粒子を意味すると理解すべきである。

【0268】

真珠光沢剤(pearlescent agent)は、二酸化チタン又はオキシ塩化ビスマスで覆われているマイカ等の白色真珠光沢剤;酸化チタンで被覆されているマイカを酸化鉄で覆ったもの、酸化チタンで被覆されているマイカを第二鉄青若しくは酸化クロムで覆ったもの、又は酸化チタンで被覆されているマイカを上述の種類有機顔料で覆ったもの等の有色真珠光沢剤;及びオキシ塩化ビスマスをベースとした真珠光沢剤から選択することができる。

50

【0269】

本発明で使用する複合顔料は、着色顔料の微粒子(使用される場合)を小型コア粒子上にしっかりと固定できるため、皮膚上で容易に広がらないような高い摩擦係数を有し、不快な使用感を与える単体の微粒子を減らすことが可能であるので、より良好な使用感を与えることができる。

【0270】

着色顔料は、複合顔料中で、着色顔料に対する小型コア粒子の質量比が50:50~90:10、好ましくは50:50~80:20、より好ましくは50:50~70:30の比率で使用してよい。

【0271】

(追加のUVフィルター)

上記の通り、小型コア粒子上の被覆層は、少なくとも1種の追加のUVフィルターを更に含んでもよい。2種以上の追加のUVフィルターを使用する場合、それらは同じものでも異なってもよく、同じものであることが好ましい。

10

【0272】

本発明に使用する追加のUVフィルターは、UV-A及び/又はUV-B領域において、好ましくはUV-A領域において、又はUV-A及びUV-B領域において活性であるものでよい。追加のUVフィルターは、親水性且つ/又は親油性であってよい。

【0273】

追加のUVフィルターは、固体でも液体であってもよく、好ましくは液体であってもよい。用語「固体」及び「液体」は、それぞれ1気圧下25℃での固体及び液体を意味する。追加のUVフィルターは、少なくとも1種の有機材料又は無機材料、好ましくは少なくとも1種の有機材料で作られていてもよい。

20

【0274】

追加のUVフィルターは、アントラニル酸誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、ケイ皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、カンフル誘導体、ベンゾフェノン誘導体、 α -ジフェニルアクリレート誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンザルマロン酸誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、イミダゾリン誘導体、ビス-ベンゾアゾリル誘導体、p-アミノ安息香酸(PABA)及びその誘導体、メチレンビス(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール)誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、遮断ポリマー及び遮断シリコン、 α -アルキルスチレン由来のダイマー、4,4'-ジアリールブタジエン、オクトクリレン及びその誘導体、グアイアズレン及びその誘導体、ルチン及びその誘導体、フラボノイド、ピフラボノイド、オリザノール及びその誘導体、キナ酸及びその誘導体、フェノール、レチノール、システイン、芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸残基含有ペプチド、並びに、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。

30

【0275】

追加の有機UVフィルターの例として、以下にそのINCI名で示すもの及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0276】

アントラニル酸誘導体:Haarmann and Reimerにより「Neo Heliopan MA」の商標で市販されているアントラニル酸メンチル。

40

【0277】

ジベンゾイルメタン誘導体:特にHoffmann-La Rocheにより「Parsoil 1789」の商標で市販されているブチルメトキシジベンゾイルメタン;及びイソプロピルジベンゾイルメタン。

【0278】

ケイ皮酸誘導体:特にHoffmann-La Rocheにより「Parsoil MCX」の商標で市販されているメトキシケイ皮酸エチルヘキシル;メトキシケイ皮酸イソプロピル;メトキシケイ皮酸イソプロポキシ;Haarmann and Reimerにより「Neo Heliopan E 1000」の商標で市販されているメトキシケイ皮酸イソアミル;シノキセート(2-エトキシエチル-4-メトキシシナメート);DEAメトキシシナメート;メチルケイ皮酸ジイソプロピル;及びジメトキシケイ皮酸

50

エチルヘキサン酸グリセリル。

【0279】

サリチル酸誘導体:Rona/EM Industriesにより「Eusolex HMS」の商標で市販されているホモサレート(サリチル酸ホモメンチル);Haarmann and Reimerにより「Neo Heliopan OS」の商標で市販されているサリチル酸エチルヘキシル;サリチル酸グリコール;サリチル酸ブチルオクチル;サリチル酸フェニル;Scherにより「Dipsal」の商標で市販されているサリチル酸ジプロピレングリコール;及びHaarmann and Reimerにより「Neo Heliopan TS」の商標で市販されているサリチル酸TEA。

【0280】

カンフル誘導体、特にベンジリデンカンフル誘導体:Chimexにより「Mexoryl SD」の商標で製造されている3-ベンジリデンカンフル;Merckにより「Eusolex 6300」の商標で市販されている4-メチルベンジリデンカンフル;Chimexにより「Mexoryl SL」の商標で製造されているベンジリデンカンフルスルホン酸;Chimexにより「Mexoryl S0」の商標で製造されているメト硫酸カンフルベンザルコニウム;Chimexにより「Mexoryl SX」の商標で製造されているテレフタリリデンジカンフルスルホン酸;及びChimexにより「Mexoryl SW」の商標で製造されているポリアクリルアミドメチルベンジリデンカンフル。

10

【0281】

ベンゾフェノン誘導体:BASFにより「Uvinul 400」の商標で市販されているベンゾフェノン-1(2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン);BASFにより「Uvinul D50」の商標で市販されているベンゾフェノン-2(テトラヒドロキシベンゾフェノン);BASFにより「Uvinul M40」の商標で市販されているベンゾフェノン-3(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン)又はオキシベンゾン;BASFにより「Uvinul MS40」の商標で市販されているベンゾフェノン-4(ヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホン酸);ベンゾフェノン-5(ナトリウムヒドロキシメトキシベンゾフェノンスルホネート);Norquayにより「Helisorb 11」の商標で市販されているベンゾフェノン-6(ジヒドロキシジメトキシベンゾフェノン);American Cyanamidにより「Spectra-Sorb UV-24」の商標で市販されているベンゾフェノン-8;BASFにより「Uvinul DS-49」の商標で市販されているベンゾフェノン-9(二ナトリウムジヒドロキシジメトキシベンゾフェノンジスルホネート);ベンゾフェノン-12、及びn-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。

20

【0282】

、-ジフェニルアクリレート誘導体:特にBASFにより「Uvinul N539」の商標で市販されているオクトクリレン;及び特にBASFにより「Uvinul N35」の商標で市販されているエトクリレン。

30

【0283】

トリアジン誘導体:Sigma 3Vにより「Uvasorb HEB」の商標で市販されているジエチルヘキシルブタミドトリアジン;2,4,6-トリス(ジネオペンチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン。

【0284】

ベンゾトリアゾール誘導体、特にフェニルベンゾトリアゾール誘導体:分枝状及び線状の2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-ドデシル-4-メチルフェノ、並びにUSP 5240975に記載のもの。

40

【0285】

ベンザルマロネート誘導体:4'-メトキシベンザルマロン酸ジネオペンチル、及びベンザルマロン酸官能基を含むポリオルガノシロキサン、例えば、Hoffmann-LaRocheにより「Parsol SLX」の商標で市販されているポリシリコーン-15。

【0286】

ベンゾイミダゾール誘導体、特にフェニルベンゾイミダゾール誘導体:特にMerckにより「Eusolex 232」の商標で市販されているフェニルベンゾイミダゾールスルホン酸、及びHaarmann and Reimerにより「Neo Heliopan AP」の商標で市販されているフェニルジベンゾイミダゾールテトラスルホン酸二ナトリウム。

50

【0287】

イミダゾリン誘導体:エチルヘキシルジメトキシベンジリデンジオキソイミダゾリンプロピオネート。

【0288】

ビス-ベンゾアゾリル誘導体:EP-669,323及び米国特許第2,463,264号に記載されているような誘導体。

【0289】

パラ-アミノ安息香酸及びその誘導体:PABA(p-アミノ安息香酸)、エチルPABA、エチルジヒドロキシプロピルPABA、ペンチルジメチルPABA、特にISPにより「Escalol 507」の商標で市販されているエチルヘキシルジメチルPABA、グリセリルPABA、及びBASFにより「Uvinul P25」の商標で市販されているPEG-25 PABA。

10

【0290】

ベンゾオキサゾール誘導体:Sigma 3VによりUvasorb K2Aの商標で市販されている2,4-ビス[5-1(ジメチルプロピル)ベンゾオキサゾール-2-イル-(4-フェニル)イミノ]-6-(2-エチルヘキシル)イミノ-1,3,5-トリアジン。

【0291】

遮断ポリマー及び遮断シリコーン:W093/04665に記載のシリコーン。

【0292】

-アルキルスチレン由来のダイマー:DE-19855649に記載のダイマー。

【0293】

4,4-ジアリールブタジエン誘導体:1,1-ジカルボキシ(2,2'-ジメチルプロピル)-4,4-ジフェニルブタジエン。

20

【0294】

グアイアズレン及びその誘導体:グアイアズレン及びグアイアズレンスルホン酸ナトリウム。

【0295】

ルチン及びその誘導体:ルチン及びグルコシルルチン。

【0296】

フラボノイド:ロブスチン(イソフラボノイド)、ゲニス테인(フラボノイド)、テクトクリシン(フラボノイド)、及びヒスピドン(フラボノイド)。

30

【0297】

ビフラボノイド:ランセオラチンA、ランセオラチンB、及びヒブナンビフラボノイドA。

【0298】

オリザノール及びその誘導体:-オリザノール。

【0299】

キナ酸及びその誘導体:キナ酸。

【0300】

フェノール:フェノール。

【0301】

レチノール:レチノール。

40

【0302】

システイン:L-システイン。

【0303】

芳香族アミノ酸残基含有ペプチド:トリプトファン、チロシン又はフェニルアラニンを有するペプチド。

【0304】

好ましい追加の有機UVフィルターは、以下から選択する。
ブチルメトキシジベンゾイルメタン、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、ホモサレート、サリチル酸エチルヘキシル、オクトクリレン、フェニルベンゾイミダゾールスルホン酸、ベンゾフェノン-3、ベンゾフェノン-4、ベンゾフェノン-5、n-ヘキシル2-(4-ジエチルア

50

ミノ-2-ヒドロキシベンゾイル)ベンゾエート、4-メチルベンジリデンカンフル、テレフタリリデンジカンフルスルホン酸、フェニルジベンゾイミダゾールテトラスルホン酸二ナトリウム、エチルヘキシルトリアジン、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、ジエチルヘキシルブタミドトリアジン、2,4,6-トリス(ジネオペンチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジイソブチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、メチレンビス-ベンゾトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール、ポリシリコーン-15、4'-メトキシベンザルマロン酸ジネオペンチル、1,1-ジカルボキシ(2,2'-ジメチルプロピル)-4,4'-ジフェニルブタジエン、2,4-ビス[5-1(ジメチルプロピル)ベンゾオキサゾール-2-イル-(4-フェニル)イミノ]-6-(2-エチルヘキシル)イミノ-1,3,5-トリアジン、及び、これらの混合物。より好ましい液体有機UVフィルターは、ブチルメトキシジベンゾイルメタン(アポベンゾン)である。

10

【0305】

好ましい実施形態において、追加のUVフィルターは、液体有機UVフィルターである。

【0306】

液体有機UVフィルターの材料は、有機である限り、限定されない。2種以上の液体有機UVフィルターを使用する場合、液体有機UVフィルターの材料は、互いに同じものでも、異なってもよい。

【0307】

追加の液体有機UVフィルターの内、本発明者らは、以下を挙げることができる：

- ケイ皮酸誘導体：特にHoffmann-La Roche社により「Parsol MCX」の商標で市販されているメトキシケイ皮酸エチルヘキシル；メトキシケイ皮酸イソプロピル；メトキシケイ皮酸イソプロポキシ；Haarmann and Reimer社により「Neo Heliopan E 1000」の商標で市販されているメトキシケイ皮酸イソアミル；シノキサート(4-メトキシケイ皮酸-2-エトキシエチル)；メトキシケイ皮酸DEA；メチルケイ皮酸ジイソプロピル；及びジメトキシケイ皮酸エチルヘキササン酸グリセリル。
- サリチル酸誘導体：Rona/EM Industries社により「Eusolex HMS」の商標で市販されているホモサラート(サリチル酸ホモメンチル)；Haarmann and Reimer社により「Neo Heliopan OS」の商標で市販されているサリチル酸エチルヘキシル；サリチル酸グリコール；サリチル酸ブチルオクチル；サリチル酸フェニル；Scher社により「Dipsal」の商標で市販されているサリチル酸ジプロピレングリコール；及びHaarmann and Reimer社により「Neo Heliopan TS」の商標で市販されているサリチル酸TEA。
- ジフェニルアクリレート誘導体：特にBASF社により「Uvinul N539」の商標で市販されているオクトクリレン；及び特にBASF社により「Uvinul N35」の商標で市販されているエトクリレン。
- ベンザルマロネート官能基を含むポリオルガノシロキサン、例えば、Hoffmann-La Roche社により「Parsol SLX」の商標で市販されているポリシリコーン-15。

20

30

【0308】

好ましい追加の液体有機UVフィルターは、メトキシケイ皮酸エチルヘキシル、ホモサラート、サリチル酸エチルヘキシル、オクトクリレン、ポリシリコーン-15から選択してよい。

40

【0309】

追加のUVフィルターは、複合顔料中で、追加のUVフィルターに対する小型コア粒子の質量比が50:50~90:10、好ましくは50:50~80:20、より好ましくは50:50~70:30の比率で使用してよい。

【0310】

(大型コア粒子)

本発明で使用する複合顔料は、少なくとも1種の大型コア粒子を更に含んでもよい。複合顔料は、少なくとも1種の大型コア粒子を含むことが好ましい。

【0311】

複合顔料に使用しようとする大型コア粒子は、大型コア粒子が2µm以上、好ましくは3

50

μm以上、より好ましくは4μm以上、更により好ましくは5μm以上の平均粒径又は平均粒子直径を有する限り、限定されない。大型コア粒子の平均粒径は、50μm以下、好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下、更により好ましくは10μm以下に限定されてよい。

【0312】

本明細書において平均粒径又は平均粒子直径は、算術平均直径であり、例えば、走査型電子顕微鏡で得られる画像上で選択される100個の粒子の平均寸法を計算することによって求めることができる。

【0313】

大型コア粒子は中空でも固体であってもよい。場合によっては固体の大型粒子を使用することが好ましい。

10

【0314】

大型粒子はいかなる形状であってもよい。例えば、アスペクト比が少なくとも5である、好ましくは10より大きい、より好ましくは20より大きい、より好ましくは50より大きい板の形態の大型粒子を使用することが可能である。アスペクト比は、アスペクト比=長さ/厚さの式に従って、平均厚さ及び平均長さから求めることができる。

【0315】

板状粒子を本発明に使用する場合、板状粒子は、2μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは4μm以上、更により好ましくは5μm以上から、50μm以下、好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下、更により好ましくは10μm以下の範囲の長さを有することが好ましい。

20

【0316】

好ましい実施形態において、大型コア粒子は球形状を有する。

【0317】

大型コア粒子の材料は限定されない。材料は、少なくとも1種の無機材料及び/又は少なくとも1種の有機材料、好ましくは少なくとも1種の有機材料でよい。

【0318】

無機材料及び/又は有機材料は、中空又は多孔質であってよい。材料の多孔度は、BET法により、 $0.05\text{m}^2/\text{g} \sim 1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.1\text{m}^2/\text{g} \sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.2\text{m}^2/\text{g} \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を特徴とし得る。

30

【0319】

好ましくは、無機材料は、マイカ、合成マイカ、タルク、セリサイト、窒化ホウ素、ガラスフレーク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、ヒドロキシアパタイト、シリカ、シリケート、酸化亜鉛、硫酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、三ケイ酸マグネシウム、酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化マグネシウム、オキシ塩化ビスマス、カオリン、ハイドロタルサイト、鉱物粘土、合成粘土、酸化鉄、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。天然マイカ、合成マイカ、セリサイト、カオリン、タルク、シリカ、及び、これらの混合物はより好ましい。

【0320】

特に、JGC C&Cにより市販されているP-1500等のシリカ粒子が、無機大型粒子として好ましい。

40

【0321】

好ましくは、有機材料は、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、シリコーン、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、コポリスチレン、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリカプロラクタム、ポリ(ブチレン)スクシネート、多糖、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリビニル樹脂、フルオロポリマー、蠟、アミドスルホン酸多価金属塩、アシル化アミノ酸、及び、これらの混合物からなる群から選択されるものでよい。フルオロポリマーとして、例えば、PTFEを使用することができる。アミドスルホン酸多価金属塩として、例えば、N-ラウロイルタウリンカルシウムを使用することができ

50

る。アシル化アミノ酸として、ラウロイルリシンを使用することができる。Nylon(登録商標)等のポリアミド、ポリ乳酸等のポリヒドロキシアルカノエート、ポリメチルメタクリレート等のポリ(メタ)アクリレート、シリコン、フルオロポリマー、及び、これらの混合物はより好ましい。

【0322】

特に、綜研化学株式会社(日本)により市販されているMR-7GC等のポリメチルメタクリレート粒子、東レ株式会社により市販されているSP-500等のポリアミド粒子、アルケマ社により市販されているOrgasol、及びClariant社により市販されているCeridust9205F等のPTFE粒子が、有機大型コア粒子として好ましい。

【0323】

大型コア粒子は、予め被覆されていても被覆されていなくてもよい。特定の実施形態において、大型コア粒子は初めから被覆されている。大型コア粒子の元の被覆層の材料は、限定されないが、アミノ酸、N-アシルアミノ酸、アミド、シリコン、変性シリコン及びポリオレフィン等の有機材料が好ましい。有機材料として、ラウロイルリシン、アクリル変性シリコン及びポリエチレンを挙げることもできる。

【0324】

特に、Degussa社により市販されているACEMATT OK412等のポリエチレンで被覆されているシリカ粒子は、被覆(無機)大型粒子として好ましいことがある。

【0325】

本発明で使用する複合顔料中で、大型コア粒子に対する小型コア粒子の質量比は、10:90~90:10、好ましくは20:80~80:20、より好ましくは30:70~70:30でよい。

【0326】

特定の実施形態において、小型コア粒子/大型コア粒子/粒子状固体無機又は有機UVフィルターの質量比は、20:50:30~50:20:30、好ましくは35:15:50~15:35:50、より好ましくは10:20:70~20:10:70でよい。

【0327】

好ましい実施形態において、小型コア粒子/大型コア粒子/粒子状固体無機又は有機UVフィルターの質量比は、50:20:30又は35:15:50でよい。

【0328】

好ましい実施形態において、複合顔料は、以下の要件を満たすことができる：
 小型粒子は、少なくとも1種のコポリスチレン、好ましくはスチレン/アクリレートコポリマー、及び/又は架橋スチレン/メチルメタクリレートコポリマーを含み、
 大型粒子は、少なくとも1種のポリ(メタ)アクリレート、好ましくはメチルメタクリレートポリマーを含み、
 小型粒子及び大型粒子は、酸化チタン等の金属酸化物から選択される固体無機UVフィルターを含む少なくとも1つの被覆層によって少なくとも部分的に覆われている。

【0329】

(複合顔料の調製方法)

本発明で使用する複合顔料の一実施形態は、
 平均粒径が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の少なくとも1種の小型粒子、
 少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに
 場合により少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の追加のUVフィルターを、
 機械化学的融合プロセスにかける工程によって準備することができる。

【0330】

本発明で使用する複合顔料の別の実施形態は、
 平均粒径が100nm超1 μ m未満、好ましくは600nm未満、より好ましくは400nm未満の少なくとも1種の小型粒子、
 平均粒径が2 μ m以上、好ましくは3 μ m以上、より好ましくは4 μ m以上、更により好ましくは5 μ m以上の少なくとも1種の大型粒子、

10

20

30

40

50

少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の追加のUVフィルターを、機械化学的融合プロセスにかける工程によって得ることができ、これにより準備できる。

【0331】

小型コア粒子、大型コア粒子、粒子状固体無機又は有機UVフィルター、着色顔料、及び追加のUVフィルターは、上記の通りである。

【0332】

機械化学的融合プロセスとは、多数の対象に、衝撃力、摩擦力又は剪断力等の機械的な力をかけて、対象間に融合を引き起こすプロセスを意味する。

【0333】

機械化学的融合プロセスは、例えば、日本のホソカワミクロン株式会社により市販されているメカノフュージョンシステム等の、回転チャンバーと、掻き板を有する固定された内部部品とを含む装置によって実施することができる。

【0334】

機械化学的融合プロセスとしてハイブリダイザープロセスを使用することが好ましい。

【0335】

ハイブリダイザープロセスは、1980年代に開発された。ハイブリダイザープロセスは、多数の粒子に機械的な強い力をかけて、機械化学的反応を引き起こし、複合粒子を形成する機械化学的融合プロセスの一部類である。

【0336】

ハイブリダイザープロセスによれば、機械的力は、10cm~1mの直径を有することができ、1,000rpm~100,000rpmの速度で回転することができる高速ローターによって付与される。したがって、ハイブリダイザープロセスは、そのような高速ローターを使用する機械化学的融合プロセスであると定義することができる。ハイブリダイザープロセスは、空気中又は乾燥条件下で実施する。したがって、ローターの回転が高速であるために、ローター付近に高速空気流を発生させることができる。しかし、いくつかの液体材料は、固体材料と共にハイブリダイザープロセスにかけることができる。用語「ハイブリダイザープロセス」は、技術用語として使用されている。

【0337】

ハイブリダイザープロセスは、例えば日本の株式会社奈良機械製作所により市販されているハイブリダイゼーションシステムを使用することによって実施することができ、このシステムでは、少なくとも2種の粒子、通常はコア粒子と微粒子を、乾燥条件下にあるチャンパー中に複数の刃を有する高速ローターを備えたハイブリダイザーに供給し、粒子をチャンパー内に分散させ、粒子に機械及び熱エネルギー(例えば、圧縮、摩擦、及び剪断応力)を、1~10分、好ましくは1~5分等の比較的短い時間付与する。結果として、一方の種類の粒子(例えば、微粒子)が他方の種類の粒子(例えば、コア粒子)上に包埋又は固定されて、複合粒子が形成される。粒子は、振盪等の静電処理にかけて、一方の種類の粒子が広がって他方の種類の粒子を覆っている「オーダードミクスチャー」を形成させておくことが好ましい。ハイブリダイザープロセスは、日本の株式会社徳寿工作所により市販されているシートコンポーザを使用することによって実施することもできる。

【0338】

ハイブリダイザープロセスは、日本コークス工業株式会社により市販されているコンポジハイブリッド又はメカノハイブリッドを使用することによって実施することもできる。

【0339】

本発明によれば、例えば、小型コア粒子と、粒子状固体無機又は有機UVフィルターと、場合により必要に応じて大型コア粒子、着色顔料、及び/又は追加のUVフィルター等の追加の材料とを、そのようなハイブリダイザーに供給して、複合顔料を生成することができる。ハイブリダイザー法は、約8,000rpm(100m/秒)で回転するローターを約3分間使用して実施することができる。

【0340】

10

20

30

40

50

大型コア粒子を使用する場合、小型コア粒子と大型コア粒子は、大型コア粒子に対する小型コア粒子の質量比が10:90~90:10、好ましくは20:80~80:20、より好ましくは30:70~70:30の比率で使用してよい。

【0341】

特定の実施形態において、小型コア粒子/大型コア粒子/粒子状固体無機又は有機UVフィルターの質量比は、20:50:30~50:20:30、好ましくは35:15:50~15:35:50、より好ましくは10:20:70~20:10:70でよい。

【0342】

好ましい実施形態において、小型コア粒子/大型コア粒子/粒子状固体無機又は有機UVフィルターの質量比は、50:20:30又は35:15:50でよい。

10

【0343】

機械化学的融合プロセス、特にハイブリダイザー法は、小型コア粒子が、少なくとも1種の粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により少なくとも1種の大型コア粒子及び/又は少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の追加のUVフィルターを含む少なくとも1つの層によって少なくとも部分的に覆われている複合顔料を生成することができる。大型コア粒子の表面はまた、粒子状固体有機UVフィルター、固体無機UVフィルター、着色顔料及び追加のUVフィルターからなる群から選択される少なくとも1つを含む少なくとも1つの層によって少なくとも部分的に覆われていてもよい。

【0344】

更に、機械化学的融合プロセス、特にハイブリダイザー法は、小型コア粒子上に(また適当な大型コア粒子上にも)、粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により少なくとも1種の着色顔料及び/又は少なくとも1種の追加のUVフィルターの規則配列(例えば、均一な被覆)を与えることができ、小型(及び大型)コア粒子の表面に強力な結合を与え、粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により着色顔料及び/又は追加のUVフィルターを含む被覆層を与える。

20

【0345】

大型コア粒子が、本発明に従って、小型コア粒子と組み合わせて使用される場合、大型コア粒子の小型コア粒子への衝突によるアンカー効果に起因して、粒子状固体無機又は有機UVフィルター、並びに場合により追加のUVフィルター及び/又は着色顔料を、小型コア粒子の表面上に効果的に結合できる。したがって、UVフィルター効果、及び場合により着色効果を更に強化できる。

30

【0346】

機械化学的融合プロセス、特にハイブリダイザー法は、例えばビーズミルやジェットミルを使用する他の方法とはまったく異なることに留意すべきである。実際に、ビーズミルは、コア粒子の微粉碎又は凝集を引き起こし、ジェットミルは、コア粒子の微粉碎を引き起こし、コア粒子の微粒子によるコーティングは一様には形成されにくい。

【0347】

必要に応じて、UVフィルター及び/又は着色材料で複合顔料を更に被覆する追加のプロセスを実施してもよい。この追加のプロセスの結果として、本発明による複合顔料は、UVフィルター及び/又は着色材料を含む、好ましくはUVフィルター及び/又は着色材料からなる別の層で被覆されていてもよい。

40

【0348】

上述のような複合顔料は、本発明による化粧品組成物中に、組成物の全質量に対して0.01質量%~99質量%、好ましくは0.1質量%~50質量%、より好ましくは1質量%~30質量%の範囲の量で存在してよい。

【0349】

好ましくは、複合顔料は、皮膚、毛髪、爪等のケラチン物質に適用される化粧品組成物中に使用でき、UVシールド効果、及び場合により着色効果を与えることができるが、それは、複合顔料が、透明若しくはクリアな外観、及び/又はより透明若しくはクリア且つ明るい着色等の良好な着色効果と共に伴う可能性のある、良好なUV遮蔽効果を、ケラチン物

50

質に影響を及ぼすリスクなしに示し得るからである。更に、本発明による複合顔料は、容易に化粧品組成物に製剤化され、化粧品組成物中で安定化できる。

【0350】

複合顔料は、摩擦係数が高く、皮膚上で容易に広がらず、不快な使用感を与える遊離粒子を減らすことができるため、本発明による化粧品組成物は、摩擦を減らし、したがってより良好で滑らかな使用感の効果が実現できる。

【0351】

[オルガノポリシロキサンエラストマー]

本発明による化粧品組成物は、少なくとも1種のオルガノポリシロキサンエラストマーを含む。

10

【0352】

好ましい実施形態において、本発明による化粧品組成物は、非乳化性シリコーンエラストマーを含んでよい。

【0353】

非乳化性シリコーンエラストマーは、ゲル又は粉末の形態でよい。

【0354】

「オルガノポリシロキサンエラストマー」又は「シリコーンエラストマー」は、組成物を濃くして、その適用性を改善することを可能にする。これは、適用後に非常にソフトで艶消しされた質感を与え、とりわけ皮膚への適用に有益である。このエラストマーは、ゲル又はソフトパウダーのいずれかである。

20

【0355】

「オルガノポリシロキサンエラストマー」又は「シリコーンエラストマー」という語句は、粘弾性、とりわけスポンジ又は柔軟な球の一貫性を有する柔軟で変形可能なオルガノポリシロキサンを意味する。弾力性のその係数は、この材料が変形に耐え、制限された伸長性及び収縮性を有するものである。この材料は、伸長後にその元の形状に戻ることができる。

【0356】

これは、更に詳細には、架橋オルガノポリシロキサンエラストマーである。

【0357】

したがって、オルガノポリシロキサンエラストマーは、ケイ素に結合されている少なくとも1個の水素を含有するジオルガノポリシロキサンと、ケイ素に結合されているエチレン性不飽和基を含有するジオルガノポリシロキサンとの、とりわけ白金触媒の存在下における架橋付加反応によって;又はヒドロキシル末端基を含有するジオルガノポリシロキサンと、ケイ素に結合されている少なくとも1個の水素を含有するジオルガノポリシロキサンの間の、とりわけ有機スズの存在下における脱水素架橋縮合反応によって;又はヒドロキシル末端基を含有するジオルガノポリシロキサンと、加水分解性オルガノポリシランとの架橋縮合反応によって;又はオルガノポリシロキサンの、とりわけオルガノペルオキシド触媒の存在下における熱架橋によって;又はガンマ線、紫外線若しくは電子ビーム等の高エネルギー放射線を介するオルガノポリシロキサンの架橋によって得ることができる。

30

40

【0358】

好ましくは、オルガノポリシロキサンエラストマーは、例えば、特許出願EP-A-295 886に記載されている通り、とりわけ白金触媒(C)の存在下で、ケイ素にそれぞれ結合された少なくとも2個の水素を含むジオルガノポリシロキサン(A)と、ケイ素に結合された少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含むジオルガノポリシロキサン(B)との架橋付加反応によって得られる。

【0359】

特に、オルガノポリシロキサンエラストマーは、白金触媒の存在下で、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するジメチルポリシロキサンと、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンとの反応によって得ることができる。

50

【0360】

化合物(A)は、オルガノポリシロキサンエラストマーの形成のための塩基試薬であり、架橋は、触媒(C)の存在下において化合物(A)と化合物(B)との付加反応によって実行される。

【0361】

化合物(A)は、特に、それぞれの分子において異なるケイ素原子に結合されている少なくとも2個の水素原子を含有するオルガノポリシロキサンである。

【0362】

化合物(A)は、任意の分子構造、とりわけ直鎖若しくは分枝鎖構造又は環構造を有することができる。

10

【0363】

化合物(A)は、25 で、1センチストークスから50000センチストークスを範囲とする、とりわけ化合物(B)と混和性であるような粘度を有することができる。

【0364】

化合物(A)のケイ素原子に結合されている有機基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル等のアルキル基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル又は3,3,3-トリフルオロプロピル等の置換アルキル基；フェニル、トリル、キシリル等のアリール基；フェニルエチル等の置換アリール基；及びエポキシ基、カルボン酸エステル基又はメルカプト基等の置換されている一価の炭化水素系基であってよい。

【0365】

20

化合物(A)は、したがって、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサン、トリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサンコポリマー、及びジメチルシロキサン-メチルヒドロシロキサン環式コポリマーから選択することができる。

【0366】

化合物(B)は、有利には、少なくとも2つの低級アルケニル基(例えばC₂~C₄)を含有するジオルガノポリシロキサンであり、低級アルケニル基は、ビニル基、アリル基及びプロペニル基から選択することができる。これらの低級アルケニル基は、オルガノポリシロキサン分子の任意の位置に位置することができるが、好ましくは、オルガノポリシロキサン分子の末端に位置される。オルガノポリシロキサン(B)は、分枝鎖、直鎖、環式又はネットワークの構造を有することができるが、直鎖構造が好ましい。化合物(B)は、液体状態からガム状態を範囲とする粘度を有することができる。好ましくは、化合物(B)は、25 で少なくとも100センチストークスの粘度を有する。

30

【0367】

上述されているアルケニル基の他に、化合物(B)中のケイ素原子に結合されている他の有機基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル又はオクチル等のアルキル基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピル又は3,3,3-トリフルオロプロピル等の置換アルキル基；フェニル、トリル又はキシリル等のアリール基；フェニルエチル等の置換アリール基；及びエポキシ基、カルボン酸エステル基又はメルカプト基等の置換されている一価の炭化水素系基であってよい。

40

【0368】

オルガノポリシロキサン(B)は、メチルビニルポリシロキサン、メチルビニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するジメチルポリシロキサン、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサンコポリマー、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー、トリメチルシロキシ末端基を含有するジメチルシロキサン-メチルフェニルシロキサン-メチルビニルシロキサンコポリマー、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するメチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、及びジメチルビニルシロキシ末端基を含有するジメチ

50

ルシロキサン-メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサンコポリマーから選択することができる。

【0369】

特に、オルガノポリシロキサンエラストマーは、白金触媒の存在下で、ジメチルビニルシロキシ末端基を含有するジメチルポリシロキサンと、トリメチルシロキシ末端基を含有するメチルヒドロジェンポリシロキサンとの反応によって得ることができる。

【0370】

有利には、化合物(B)中の1分子当たりのエチレン性基の数と、化合物(A)中の1分子当たりのケイ素原子に結合されている水素原子の数との合計は少なくとも5である。

【0371】

化合物(A)は、化合物(A)中のケイ素原子に結合した水素原子の全量と化合物(B)中の全てのエチレン性不飽和基の総量との間の分子比が1.5/1~20/1の範囲内となるような量で添加することが有益である。

【0372】

化合物(C)は、架橋反応のための触媒であり、とりわけクロロ白金酸、クロロ白金酸-オレフィン錯体、クロロ白金酸-アルケニルシロキサン錯体、クロロ白金酸-ジケトン錯体、担持体上の白金黒及び白金である。

【0373】

触媒(C)は、好ましくは、清浄白金金属として、化合物(A)及び(B)の全量の1000質量部当たり0.1質量部~1000質量部、更に良好には1質量部~100質量部の量で添加される。

【0374】

エラストマーは、有利には非乳化性エラストマーである。

【0375】

「非乳化性」という用語は、任意の親水性鎖を含有していない、特に任意のポリオキシアルキレン単位(とりわけポリオキシエチレン又はポリオキシプロピレン)又は任意のポリグリセリル単位を含有していないオルガノポリシロキサンエラストマーを定義する。したがって、本発明の特定の一実施形態によれば、組成物は、ポリオキシアルキレン単位及びポリグリセリル単位を含まないオルガノポリシロキサンエラストマーを含む。

【0376】

非乳化性エラストマーは、とりわけ特許EP242 219、EP285 886及びEP765 656並びに特許出願JP-A-61-194 009に記載されている。

【0377】

使用できる非乳化性エラストマーには、更に詳細には、信越化学工業株式会社によりKSG-6、KSG-15、KSG-16、KSG-18、KSG-41、KSG-42、KSG-43及びKSG-44の名称で販売されているもの、Dow Corning社によりDC9040及びDC9041の名称で販売されているもの、並びにGeneral Electric社によりSFE 839の名称で販売されているものが挙げられる。

【0378】

使用できる球状非乳化性エラストマーには、Dow Corning社によりDC 9040、DC 9041、DC 9509、DC 9505及びDC 9506の名称で販売されているものが挙げられる。

【0379】

実施形態において、オルガノポリシロキサンエラストマー粒子は、少なくとも1種の炭化水素系油及び/又は1種のシリコン油に含まれる弾性オルガノポリシロキサンから形成されたゲルの形態で運ばれる。これらのゲル中で、オルガノポリシロキサン粒子は、非球状粒子であることが多い。

【0380】

好ましいゲル形態の非乳化性シリコンエラストマーとして、本発明者らは、Dow Corning社からのDC9041、DC9045等、INCI名ジメチコン架橋ポリマーの製品を列挙することができる。

【0381】

別の実施形態では、オルガノポリシロキサンエラストマー粒子は、粉末の形態で運ばれ

10

20

30

40

50

る。

【0382】

好ましい粉末形態の非乳化性シリコーンエラストマーとして、本発明者らは、Dow Corning社からのDC9506及びDC9701並びに信越化学工業株式会社からのKSG6等、INCI名ジメチコン/ビニルジメチコン架橋ポリマーの製品を列挙することができる。

【0383】

別の実施形態では、本発明の組成物は、シリコーン樹脂で被覆されたシリコーンエラストマー粉末を少なくとも1種含む。シリコーンエラストマー粉末は球状であり、とりわけ上記の非乳化性エラストマーを合成する方法によって得ることができる。シリコーンエラストマー粉末は、シリコーン樹脂で被覆されている。

10

【0384】

好ましい一実施形態によれば、シリコーン樹脂は、例えば、その内容が参照により本明細書に組み込まれる特許US5538793に記載されるシルセスキオキサン樹脂であってよい。このようなシリコーン樹脂で被覆されたエラストマー粉末は、とりわけ信越化学工業株式会社によりKSP-100、KSP-101、KSP-102、KSP-103、KSP-104及びKSP-105の名称で販売されている。このような粉末は、INCI名ジメチコンシルセスキオキサン架橋ポリマー、特にビニルジメチコン/メチコンシルセスキオキサン架橋ポリマーに該当する。好ましいシリコーン樹脂で被覆されたエラストマー粉末として、本発明者らは、KSP100を使用することができる。

【0385】

シリコーンエラストマー粒子は、80以下(とりわけ5~80の範囲)、好ましくは65以下(とりわけ5~65の範囲)のJIS-A硬度を有してよい。JIS-A硬度は、日本工業標準調査会によって設立された方法JIS K 6301(1995)に従って測定される。

20

【0386】

特に、シリコーンエラストマー粒子は、0.1~500 μm 、好ましくは3~200 μm 、更に良好には10~20 μm の範囲の平均粒径を有してよい。これらの粒子は、球状、平板又は無定形であってよく、好ましくは球状である。

【0387】

このオルガノポリシロキサンエラストマー又はシリコーンエラストマーは、本発明による化粧品組成物中に、概して、前記組成物の全質量に対して、活性材料(=乾燥物質)の0.1質量%~20質量%、好ましくは0.5質量%~15質量%、より好ましくは0.5質量%~10質量%の範囲の含有量で存在する。

30

【0388】

[油吸収能が1ml/1g以上の油吸収剤]

本発明による化粧品組成物は、油吸収能が1ml/1g以上の少なくとも1種の油吸収剤を組成物の全質量に対して1質量%を超える量で含む。上記の作用剤は、油又は液体脂肪性物質、例えば(皮膚由来の)皮脂を吸収及び/又は吸着する能力を有する。

【0389】

この油吸収剤、好ましくは油吸収フィルターはまた、有利には、300 m^2/g 以上、好ましくは500 m^2/g 超、優先的には600 m^2/g 超、とりわけ1500 m^2/g 未満のBET比表面積も有し得る。

40

【0390】

BET比表面積は、The Journal of the American Chemical Society, vol. 60、309頁、1938年2月に記載されており、国際標準ISO 5794/1(付属文書D)に対応するBET(Brunauer-Emmet-Teller)法に従って決定される。BET比表面積は、粉末の全比表面積に対応する(したがって微細孔を含む)。

【0391】

したがって本発明による検討中の油吸収剤は、油の取込み量が1ml/g以上、好ましくは1.5ml/g以上、とりわけ1.5ml/g~20ml/gの範囲、又は1.5ml/g~15ml/gの範囲であることを特徴とする。これは、好ましくは、油取込み量が2ml/g以上、とりわけ2ml/g~20ml/gの範囲、又は2ml/g~15ml/gの範囲である。

50

【0392】

油吸収剤により吸収及び/又は吸着される油の量に対応するこの油取込み量は、以下に記載の方法に従って湿潤点を測定することにより特徴付けることができる。湿潤点で測定される油吸収能は、 W_p と記され、均質なペーストを得るために粒子100gに加える必要のある油の量に相当する。

【0393】

油吸収剤の油取込み量は、標準NF T 30-022に記載の粉末の油取込み量を決定する方法に従って測定することができる。これは、粉末の利用可能な表面上に吸着される油の量に相当し、湿潤点の測定による。

【0394】

約0.5g~5gのある量 m (グラム単位)の油吸収剤(この量は、油吸収剤の密度に左右されるが、通常は2gである)をガラス板上に置き、次いで、イソノナン酸イソノニルを滴下添加する。

【0395】

4~5滴のイソノナン酸イソノニルの添加後、スパチュラを使用してイソノナン酸イソノニルを油吸収剤に練り込み、イソノナン酸イソノニルと粉末の集合体が形成するまでイソノナン酸イソノニルを添加し続ける。この時点で、イソノナン酸イソノニルを1滴ずつ添加し、次いで、混合物をスパチュラで磨りつぶす。滑らかな堅いペーストが得られたらイソノナン酸イソノニルの添加を中止する。このペーストは、ひび割れること又は塊を形成することなしにガラス板上に広がり得なければならない。次いで、使用したイソノナン酸イソノニルの体積 V_s (mlで表す)を書き留める。

【0396】

油取込み量は、 V_s/m 比に相当する。

【0397】

本発明による検討中の油吸収剤は、有機性でも無機性であってもよい。

【0398】

油吸収能が1ml/g以上の油吸収剤は、より詳細には、シリカ類、ポリアミド(特にナイロン-6)粉末、アクリルポリマーの粉末、とりわけポリメタクリル酸メチルの粉末、ポリメタクリル酸メチル/ジメタクリル酸エチレングリコールの粉末、ポリメタクリル酸アリル/ジメタクリル酸エチレングリコールの粉末、又はジメタクリル酸エチレングリコール/メ
タクリル酸ラウリルコポリマーの粉末;パーライト;炭酸マグネシウム、及び、これらの混合物から選択してよい。油吸収剤は、アクリルポリマーの粉末、とりわけポリメタクリル酸メチルの粉末から選択することが好ましい。

【0399】

当業者は、上記の材料の内から、油取込み量が1ml/g以上、好ましくは1.5ml/g以上、好ましくは2ml/g以上の、この点において本発明での使用に好適なフィラーを選択するであろう。

【0400】

有利には、油吸収剤は、被覆されていない又は疎水性処理剤で被覆された粉末とすることができる。

【0401】

疎水性処理剤は、とりわけ、ステアリン酸等の脂肪酸;ジミリスチン酸アルミニウム、水添タロウグルタミン酸のアルミニウム塩等の金属石鹸;アミノ酸;N-アシルアミノ酸又はその塩;レシチン、チタン酸イソプロピルトリイソステアリル、鉱蠟、及び、これらの混合物から選択してよい。

【0402】

N-アシルアミノ酸は、8~22個の炭素原子を含むアシル基、例えば、2-エチルヘキサノイル基、カプロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、又はココイル基を含み得る。これらの化合物の塩は、アルミニウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ジルコニウム塩、亜鉛塩、ナトリウム塩又はカリウム塩でよい。アミ

10

20

30

40

50

ノ酸は、例えば、リジン、グルタミン酸、又はアラニンであってもよい。

【0403】

上述した化合物で言及した用語「アルキル」は、とりわけ1~30個の炭素原子、好ましくは5~16個の炭素原子を含むアルキル基を指す。

【0404】

本発明による油吸収剤の例として、その油取込み量の値を上述したプロトコルに従って測定した際の油取込み量が1ml/g以上、好ましくは1.5ml/g以上の、以下に記載のフィラーが挙げられる。

【0405】

挙げることができるシリカ粉末には、以下が含まれる：

- 多孔質シリカ微小球、とりわけ旭硝子株式会社によりSunsphere(登録商標)H53及びSunsphere(登録商標)H33の名称で販売されているもの(油取込み量は3.70ml/gに等しい);Kobo社によりMSS-500-3Hの名称で販売されているもの、
- ポリジメチルシロキサンで被覆された非晶質のシリカ微小球、とりわけSA Sunsphere(登録商標)H33の名称で販売されているもの(油取込み量は2.43ml/gに等しい)、
- 中空の非晶質シリカ粒子、とりわけKobo社によりSilica Shellsの名称で販売されているもの(油取込み量は5.50ml/gに等しい)、並びに
- 鉍蠟で表面処理された沈降シリカ粉末、例えば、ポリエチレンワックスで処理された沈降シリカ等、とりわけEvonik - Degussa社によりAcematt OR 412の名称で販売されているもの(油取込み量は3.98ml/gに等しい)。

10

20

【0406】

挙げることができるアクリルポリマー粉末には、以下が含まれる：

- 多孔質ポリメタクリル酸メチル(INCI名メタクリル酸メチル架橋ポリマー)、例えばSensient社によりCovabead LH85の名称で販売されている球、
- Cardinal Health Technologies社によりMicrosponge 5640の名称で販売されている多孔質ポリメタクリル酸メチル/ジメタクリル酸エチレングリコール球(油取込み量は1.55ml/gに等しい)、並びに
- ジメタクリル酸エチレングリコール/メタクリル酸ラウリルコポリマー粉末、とりわけDow Corning社からPolytrap(登録商標)6603の名称で販売されているもの(油取込み量は6.56ml/gに等しい)。

30

【0407】

挙げることができるポリアミド粉末には、以下が含まれる：

- ナイロン-6粉末、とりわけUBE Industries社によりPomp610の名称で販売されている製品(油取込み量は2.02ml/gに等しい)。

【0408】

とりわけ挙げることができるパーライト粉末には、World Minerals社によりOptimat 14 30 ORの名称で販売されている製品がある(油取込み量は2.4ml/gに等しい)。

【0409】

とりわけ挙げることができる炭酸マグネシウム粉末には、Buschle & Lepper社によりTippo Carbomagelの名称で販売されている製品がある(油取込み量は2.14ml/gに等しい)。

40

【0410】

特に好ましい油吸収フィラーは、シリカ粉末であり、より詳細には、旭硝子株式会社によりSunsphere(登録商標)H33の名称で販売されている製品;ナイロン-6粉末及び多孔質ポリメタクリル酸メチル(INCI名メタクリル酸メチル架橋ポリマー)、例えばSensient社によりCovabead LH85の名称で販売されている球である。

【0411】

油取込み量が1ml/g以上、好ましくは1.5ml/g以上の油吸収剤が、本発明による化粧品組成物中に、組成物の全質量に対して1質量%~50質量%の範囲、好ましくは1質量%~40質量%の範囲、優先的には2質量%~20質量%の範囲の含有量で存在してよい。

【0412】

50

[任意選択の成分]

本発明による化粧料組成物は、少なくとも1種の追加のフィラー及び/又は少なくとも1種の油を更に含んでもよい。

【0413】

本明細書では、用語「フィラー」とは、いかなる温度で組成物が製造されても組成物の媒質に不溶性である、任意の形状の無色の天然又は合成粒子を意味すると理解すべきである。したがって、フィラーは、上述のような着色顔料とは異なる。

【0414】

フィラーは、無機でも有機でもよく、任意の結晶学的形態(例えば、シート状晶、立方晶、六方晶、斜方晶等)のいかなる形状であってもよい(例えば、小板状、球状、及び長円状)。適切な追加のフィラーの例としては、これらに限定されないが、タルク;マイカ;シリカ;カオリン;Nylon(登録商標)等のポリアミドの粉末;ポリ- γ -アラニン粉末;ポリエチレン粉末;ポリウレタン粉末、例えば、東色ピグメント株式会社によりPlastic Powder D-400の名称で販売されている、ヘキサメチレンジイソシアネート及びトリメチロールヘキシルラクトンコポリマーで形成された粉末;テトラフルオロエチレンポリマー[Teflon(登録商標)]で形成された粉末;ラウロイルリシン;デンブン;窒化ホウ素;高分子中空微小球、例えば、ポリ(塩化ビニリデン)/アクリロニトリルの微小球、例えばExpancel(登録商標)(Nobel Industrie)、及びアクリル酸コポリマーの微小球;シリコーン樹脂粉末、例えば、シルセスキオキサン粉末[例えば、欧州特許第0293795号で開示されているシリコーン樹脂粉末、及び株式会社東芝のTospearls(登録商標)];ポリ(メタクリル酸メチル)粒子;沈降炭酸カルシウム;炭酸マグネシウム;塩基性炭酸マグネシウム;ヒドロキシアパタイト;中空シリカ微小球;ガラスマイクロカプセル;セラミックマイクロカプセル;8~22個の炭素原子、例えば12~18個の炭素原子を含む有機カルボン酸由来の金属石けん、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ラウリン酸亜鉛、及びミリスチン酸マグネシウム;硫酸バリウム;並びに、これらの混合物が挙げられる。

【0415】

フィラーは、組成物中に、組成物の全質量に対して0.1質量%~80質量%、例えば、1質量%~25質量%、又は3質量%~15質量%の範囲の量で存在してよい。

【0416】

用語「油」は、周囲温度(25)で液体である脂肪物質を意味すると理解される。

【0417】

本発明の組成物中に使用することのできる油として、例えば、ペルヒドロスクアレン(又はスクアラン)等の動物起源の炭化水素油;植物起源の炭化水素油、例えば、カプリル酸/カプリン酸のトリグリセリド、例えば、Stearineries Duboisにより市販されているものやDynamit NobelによりMiglyol 810、812及び818の商標で市販されているもの、又は植物由来の油、例えば、ヒマワリ油、トウモロコシ油、大豆油、キュウリ油、ブドウ種子油、ゴマ油、ヘーゼルナッツ油、アンズ油、マカダミアナッツ油、アララ油(arara oil)、コリアンダー油、ヒマシ油、アボカド油若しくはホホバ油又はシアバター油;合成油;シリコーン油、例えば、周囲温度で液体又はペーストである、線状又は環状シリコーン鎖を含む揮発性又は不揮発性のポリメチルシロキサン(PDMS);フッ素化油、例えば、一部が炭化水素及び/又はシリコーンであるもの、例えば、JP-A-2-295912に記載のもの;ジカプリリルエーテル(CTFA名)等のエーテル; C_{12} ~ C_{15} 脂肪アルコール安息香酸エステル(FinetexのFin solv TN)等のエステル;安息香酸2-フェニルエチル(ISPのX-Tend 226)等の安息香酸アリアルキル誘導体;N-ラウロイルサルコシンイソプロピル(味の素株式会社のEldew SL-205)等のアミド化油、並びに、これらの混合物を使用することができる。

【0418】

油性相は、例えば、脂肪アルコール(セチルアルコール、ステアリルアルコール、セテアリルアルコール)、脂肪酸(ステアリン酸)、又は蠟(パラフィン蠟、ポリエチレン蠟、カルナウバ蠟、蜜蠟)から選択される1種若しくは複数の脂肪物質も含んでもよい。油性相は、親油性ゲル化剤、界面活性剤、又はここでも有機若しくは無機粒子を含んでもよい。

【0419】

油性相は、好ましくは、組成物の全質量に対して1~70質量%の油であってもよい。

【0420】

本発明による組成物は、例えば、親水性又は親油性のゲル化剤及び/又は増粘剤、界面活性剤、抗酸化剤、香料、保存剤、中和剤、日焼け止め剤、ビタミン、保湿剤、セルフタンニング化合物、皺抑制活性剤、緩和剤、親水性又は親油性活性剤、汚染及び/又はフリーラジカル除去剤、金属イオン封鎖剤、皮膜形成剤、皮膚収縮解消活性剤(dermo-decontracting active agent)、皮膚鎮静剤(soothing agent)、真皮又は表皮高分子の合成を刺激し、且つ/又はその分解を防止する薬剤、抗糖化剤(antiglycation agent)、刺激を除去する薬剤、落屑剤(desquamating agent)、色素沈着解消剤(depigmenting agent)、色素沈着抑制剤(antipigmenting agent)、色素沈着促進剤(propigmenting agent)、NO合成酵素阻害剤、線維芽細胞及び/若しくはケラチノサイトの増殖及び/又はケラチノサイトの分化を刺激する薬剤、微小循環に作用する薬剤、細胞のエネルギー代謝に作用する薬剤、治癒剤(healing agent)、並びに、これらの混合物から選択することができる少なくとも1種の従来の追加化粧品構成成分を更に含んでもよい。

10

【0421】

特定の実施形態において、本発明の化粧品組成物は、少量の追加の着色顔料を含む。追加の着色顔料として、小型粒子又は大型粒子の被覆層中に存在できる着色顔料として使用されるものを挙げることができる。

【0422】

本発明による化粧品組成物は、組成物の全質量に対して0~5%の追加の着色顔料を含んでもよい。

20

【0423】

特定の実施形態では、本発明による化粧品組成物は、組成物の全質量に対して0~3%の追加の着色顔料を含む。

【0424】

本発明による組成物は、様々な形態、例えば、懸濁液、分散液、溶液、ゲル、水中油型(O/W)、油中水型(W/O)、及び多重(例えば、W/O/W、ポリオール/O/W、及びO/W/O)エマルジョン等のエマルジョン、クリーム、フォーム、スティック、小胞分散液、例えばイオン性及び/又は非イオン性脂質の分散液、二相及び多相ローション、スプレー、粉末、並びにペーストにすることができる。組成物は無水でもよく、例えば、無水のペースト又はスティックにすることができる。組成物は、洗い流さない組成物にしてもよい。

30

【0425】

一実施形態によれば、本発明による化粧品組成物は、油状固体化粧品組成物又は無水組成物等の粉末状組成物又は液体若しくは固体組成物の形態であってもよい。

【0426】

特に、本発明による粉末状の化粧品組成物は、本発明による複合顔料を含むことによって、摩擦を減らして滑らかな使用感が実現でき、物理的衝撃に対して高い安定性をもたらす良好なコンパクト性を有することができる。

【0427】

更に、本発明による粉末状化粧品組成物は、上記の複合顔料、オルガノポリシロキサンエラストマー、及び特定の油吸収剤の組合せを本発明に従って特定の量で含めることにより、皮膚への良好な適合性、均質な外観、皮膚の色の隠蔽、皮膚上の毛穴及び皺の隠蔽、皮膚上の毛穴及び皺を目立たないようにする、艶消し効果等の好ましい美容的效果を示すことができる。

40

【0428】

一方、本発明による液体化粧品組成物も、上記の複合顔料、オルガノポリシロキサンエラストマー及び特定の油吸収剤の組合せを本発明に従って特定の量で含めることによって、良好な皮膚上毛穴隠蔽効果及び良好な艶消し効果及びヘイズ効果等の視覚的な光学的效果を示すことができる。

50

【0429】

特に、本発明による粉末状及び液体化粧料組成物は、固体無機UVフィルター及び任意選択の着色顔料の微粒子が皮膚上の毛穴を介して皮膚の中に浸透するリスクを減らすことに加えて、より良好なUVフィルター効果、及び任意選択でより良好な着色効果を有する。

【0430】

別の実施形態によれば、本発明による化粧料組成物は、例えば、コンパクトパウダー、ローション、セラム、乳液、クリーム、ベースファンデーション、化粧下地(undercoat)、メイクアップベースコート、ファンデーション、粉おしろい、頬紅、リップスティック、リップクリーム、アイシャドウ、アイライナー、ルースパウダー、コンシーラー、ネイルコート、マスカラ、日焼け止め剤等の形態にすることができる。

10

【0431】

別の実施形態によれば、本発明による化粧料組成物は、フォームの形態であってもよい。

【0432】

この実施形態によれば、本発明による化粧料組成物は、フォームディスペンサー中に詰めることができる。本組成物は、加圧された容器から噴射ガスによって分配され、このようにして分配される瞬間にフォームを形成する「エアゾール」と呼ばれる製品、又は分配用ヘッドに接続されたポンプ機構によって容器から分配される製品であって、化粧料組成物が分配用ヘッド中に通されることで、遅くとも当該ヘッドの出口開口部でフォームに転換する製品のいずれかを必要としてよい。

20

【0433】

第1の変形形態によれば、ディスペンサーは、本発明による化粧料組成物及び噴射ガスを更に含有するエアゾールであってよい。本発明の目的では、「噴射剤」という用語は、20の温度及び大気圧でガス状であり、エアゾール容器中に液状又はガス状の形態にて圧力下で保管することができる任意の化合物を意味する。噴射剤は、任意選択でハロゲン化した揮発性炭化水素、例えば、n-ブタン、プロパン、イソブタン、ペンタン又はハロゲン化炭化水素、及び、これらの混合物から選択することができる。二酸化炭素、亜酸化窒素、ジメチルエーテル(DME)、窒素又は圧縮空気も、噴射剤として使用することができる。噴射剤の混合物も使用することができる。ジメチルエーテル及び/又は非ハロゲン化揮発性炭化水素が好ましくは使用される。

30

【0434】

使用することができる噴射ガスは、先述のガスの内から、特に二酸化炭素、窒素、窒素酸化物、ジメチルエーテル、揮発性炭化水素、例えば、ブタン、イソブタン、プロパン及びペンタン等、並びに、これらの混合物の内から選択することができる。

【0435】

別の変形形態によれば、本発明による化粧料組成物は、「ポンプボトル」タイプのフォームディスペンサーであってもよい。これらのディスペンサーは、化粧料組成物を送出するための分配用ヘッドと、ポンプと、製品を分配する目的で化粧料組成物を容器からヘッドの中に移動させるためのプランジャーチューブとを含む。フォームは、化粧料組成物を、多孔性物質を含む材料、例えば、焼結材料、プラスチック若しくは金属の濾過格子、又は類似の構造体に通過させることにより、形成される。

40

【0436】

このようなディスペンサーは当業者に公知であり、以下の特許に記載されている：米国特許第3,709,437号(Wright)、米国特許第3,937,364号(Wright)、米国特許第4,022,351号(Wright)、米国特許第4,1147,306号(Bennett)、米国特許第4,184,615号(Wright)、米国特許第4,598,862号(Rice)、米国特許第4,615,467号(Groganら)、及び米国特許第5,364,031号(Tamiguchiら)。

【0437】

[化粧方法]

本発明の別の態様は、上記の本発明による化粧料組成物を使用する化粧方法である。

50

【0438】

本発明による化粧方法は、少なくとも本発明による化粧料組成物を皮膚上に適用する工程を含む。

【0439】

本発明による化粧方法は、皮膚の美白、色の均質性及び平滑化効果等の他の美容的効果を損なうことなく、長時間、例えば終日にわたってUVフィルター及び/又は皮膚上の毛穴隠蔽を改善することができる。

【0440】

当業者は、使用する構成要素の性質、例えば、構成要素の媒体への溶解性、及び組成物について構想される用途を考慮に入れながら、自身の一般知識に基づき、適切な提示形態並びにその調製方法を選択することができることを理解すべきである。

10

【実施例】

【0441】

本発明を、実施例により、更に詳細に記載することとするが、この実施例は、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【0442】

(顔料実施例)

日本の株式会社奈良機械製作所により市販されている、乾燥条件にあるチャンバー中に複数の刃を有する高速ローターを備えたハイブリダイザーを使用して、表1に示す成分をハイブリダイザープロセスにかけて、複合顔料を得た。

20

【0443】

詳細には、顔料実施例1~4それぞれについて、表1に示す成分を、プラスチック製袋に入れて短時間手で振盪することにより、表1に示す混合比((表1)の数字は質量部による)で混合した。混合物をハイブリダイザーに入れ、ローターを8,000rpm(線速度100m/s)で3分間回転させて、顔料実施例1~4による複合顔料を得た。

【0444】

対照として、市販のシリカ及び二酸化チタンを有する複合顔料(ソジンケミカル株式会社により市販されているSUNSIL-T¹50)を使用した。この複合顔料中で、酸化チタン微粒子は、固体シリカ粒子中に分布されている。対照による複合顔料の粒径は4µmだった。

【0445】

(UV吸光度評価)

顔料実施例1~4及び対照による各複合顔料の紫外波の吸光度は、V-550型紫外可視分光光度計(日本分光株式会社、日本)を使用して以下の通りに測定した。

30

【0446】

イソドデカン及びポリヒドロキシステアリン酸を、ポリヒドロキシステアリン酸が3質量%の濃度になるように混合することによって溶媒を調製した。

【0447】

顔料実施例1~4及び対照による各複合顔料を、1分間超音波を使用することによって上記の溶媒中に分散させて、サンプル中の複合顔料の濃度が0.1質量%になるようなサンプルを得た。まだ団粒が存在している場合、超音波処理を繰り返した。

40

【0448】

得たサンプルを、2mmの光の経路を有する石英セルに入れた。波長280~400nmのサンプルのUV吸光度を、V-550型紫外可視分光光度計(日本分光株式会社、日本)を使用して測定した。

【0449】

結果を表1の「UV」の列に示す。

【0450】

顔料実施例1~4による複合顔料のUV吸光度が強化されていることは明らかである。

【0451】

顔料実施例1及び3では比較的大量のTiO₂を使用しているため、実施例1及び3のUV吸光度

50

の値は実施例2及び4よりそれぞれ高い。TiO₂ナノ粒子は容易に凝集体を形成し、これにより良好なUV吸光度を示すことが難しくなるため、実施例1及び3による複合顔料で、比較的大量のTiO₂がより高いUV吸光度を出すことができるのを観察したのは驚きである。

【 0 4 5 2 】

【表 1】

表 1

	小型中空コア スチレン/アクリレ ートのコポリマー	小型固体コア PMMA(1)	大型コア		UV フィルター		UV*
			PMMA(2)	ナイロン12	TiO ₂		
粒径	350 nm	350 nm	6 μm	5 μm	15 nm		
顔料実施例 1	35	-	15	-	50		129
顔料実施例 2	50	-	20	-	30		102
顔料実施例 3	-	35	-	15	50		148
顔料実施例 4	-	35	-	35	30		72
対照	-	-	-	-	-		19

スチレン/アクリレートのコポリマー:Rohm and Haas社により市販されているSunspheres

PMMA(1):綜研化学株式会社(日本)により市販されているMP-2200

PMMA(2):綜研化学株式会社(日本)により市販されているMR-7GC

ナイロン12:東レ株式会社(日本)により市販されているSP-500

TiO₂:テイカ株式会社(日本)により市販されているMT-100TV

UV*:波長領域280~400nmのUV吸光度

【 0 4 5 3 】

(実施例1及び比較例1~4)

10

20

30

40

50

W/Oエマルジョン形態のメイクアップベースを、表2に示す成分を混合して調製した。別段言及しない限り、表2における値は、組成物の全質量に対する質量%として表される。

【0454】

【表2】

表2

相	成分	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A	シクロペンタシロキサン	21.50	21.50	21.50	28.77	25.78
	ジメチコン	-	8.30	-	-	-
	BIS-PEG/PPG-14/14 ジメチコン/シクロペンタシロキサン	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	PEG-10 ジメチコン	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	ジメチコン/ジメチコン架橋ポリマー(Dow Corning 社製の DC9041)	8.30	-	8.30	8.30	8.30
	トリベヘニン	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	メトキシケイ皮酸エチルヘキシル	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
B	酸化鉄	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	酸化チタン	0.93	0.93	0.93	0.93	0.93
C	顔料実施例4	10	10	-	-	-
	ナイロン-12	-	-	3.50	-	-
	PMMA	-	-	3.50	-	-
	TiO ₂	-	-	3.00	-	-
	酸化チタン*	-	-	-	2.73	-
	シリカ/TiO ₂	-	-	-	-	5.72
D	HDI/トリメチロールヘキシルラクトン架橋ポリマー	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	タルク	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
E	硫酸マグネシウム	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	フェノキシエタノール	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	カプリリルグリコール	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	マルチトール/ソルビトール	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	ブチレングリコール	3.50	3.50	3.50	3.50	3.50
	グリセリン	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
	アルコール	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	水	38.00	38.00	38.00	38.00	38.00

ナイロン12:東レ株式会社(日本)により市販されている SP-500

PMMA:綜研化学株式会社(日本)により市販されている MP-2200

TiO₂:テイカ株式会社(日本)により市販されている MT-100TV

酸化チタン*:テイカ株式会社(日本)により市販されている MT-700Z

シリカ/TiO₂:ソンジケミカル株式会社(日本)により市販されている SUNSIL-Ttm50

【0455】

相Aの成分を、マグネチックスターラーの入った容器中、60~80 の温度で、共に混合した。次いで、相B、C及びDの成分を混合物に添加し、攪拌した。次に、相Eの成分を混合物に添加し、攪拌した。最後に、得られた混合物を均質化して、実施例1及び比較例1~4によるメイクアップベースを得た。

【0456】

比較例1では、シリコーンエラストマー(ジメチコン/ジメチコン架橋ポリマー)は、ジメ

10

20

30

40

50

チコンに置き換えた。

【0457】

比較例2では、顔料実施例2による複合顔料は、顔料実施例2による複合顔料の原料の単純混合物(ナイロン-12、PMMA及びTiO₂ナノ粒子)に置き換えた。

【0458】

比較例3では、顔料実施例2による複合顔料は、通常のTiO₂製品に置き換えた。

【0459】

比較例4では、顔料実施例2による複合顔料は、対照の複合顔料に置き換えた。

【0460】

(in vitroにおけるSPF値の評価)

1mg/cm²の量のメイクアップベースをPMMA板に適用し、そのメイクアップベースサンプルのSPF値を、SPFアナライザーUV-2000Sで測定した。結果を表3及び図1に示す。

【0461】

表3及び図1に示すように、実施例1による組成物は、比較例2~4による組成物よりも有意に高いUVフィルターを示した。これらの結果は、オルガノポリシロキサンエラストマー及び複合顔料を使用すると化粧品組成物のUVフィルター効果が改善することを確定する。

【0462】

(官能評価)

実施例1及び比較例1~4による各メイクアップベースをそれぞれ0.1gの量ずつ、6名の評価者の皮膚に適用し、各メイクアップベースの美容的效果(即ち、毛穴隠蔽効果、皮膚の美白効果、色の均質性、及び平滑化効果)を専門家らによって評価し比較した。

【0463】

具体的には、実施例1によるメイクアップベースを顔の半分に適用し、比較例1~4によるメイクアップベースの内のいずれかのメイクアップベースを顔の残り半分に適用した。前者の美容的效果を後者のそれと比較した。6名の評価者による評価を平均した。結果を表3に示す。

【0464】

【表3】

表3

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
毛穴隠蔽	良好	不良	良好	良好	良好
皮膚の美白	非常に良好	良好	良好	非常に良好	普通
色の均質性	非常に良好	普通	良好	不良	普通
滑らかさ	良好	普通	普通	不良	普通
In-vitro SPF	15.0	N.A.	10.3	5.3	3.3

【0465】

比較例2と比較して、実施例1及び比較例2~4は、皮膚に適用すると有意に強力な毛穴隠蔽効果を示した。実施例1による組成物は、毛穴隠蔽の面だけでなく、皮膚の美白、色の均質性及び滑らかさの面でも、比較例2~4のいずれかによる組成物よりも良好な美容的效果を示した。

【0466】

上記の結果は、複合顔料及びシリコンエラストマーの組合せをベースとする実施例1による組成物が、良好なUVフィルター効果及び皮膚毛穴隠蔽効果、並びに皮膚の美白、色の均質性及び平滑化効果等の他の美容的效果を同時にもたらしうことができることを実証している。

【0467】

(実施例2及び比較例5)

W/Oエマルジョン形態のメイクアップベースを、表4に示す成分を混合して調製した。別段言及しない限り、表4における値は、組成物の全質量に対する質量%として表される。

【0468】

【表4】

表4

相	成分	実施例2	比較例5
A	ジメチコン	8.70	10.70
	セチル-PEG/PPG-10/1 ジメチコン	1.00	1.00
	PEG-10 ジメチコン	2.00	2.00
	ジメチコン/ジメチコン架橋ポリマー (Dow Corning 社製の DC9041)	8.30	8.30
	WO2008/155059 で調製された n-ウンデカン:n-トリデカン(主に n-ウンデカン)の混合物	12.00	12.00
	トリベヘニン	1.00	1.00
	ドロメトリゾールトリシロキサン	3.00	3.00
B	酸化鉄	0.14	0.14
	酸化チタン	0.86	0.86
C	顔料実施例1	8.00	8.00
	ビニルジメチコン/メチコーンシルセスキオキサン	4.00	4.00
	メタクリル酸メチル架橋ポリマー**	4.00	-
	ポリメタクリル酸メチル***	-	4.00
D	硫酸マグネシウム	0.70	0.70
	フェノキシエタノール	0.50	0.50
	マルチトール/ソルビトール	1.00	1.00
	カプリリルグリコール	0.50	0.50
	ブチレングリコール	2.00	2.00
	グリセリン	3.00	3.00
	水	21.00	21.00
E	アルコール	4.00	4.00
	テレフタリリデンジカンフルスルホン酸	12.00	12.00
	トリエタノールアミン	2.30	2.30

メタクリル酸メチル架橋ポリマー** : Wacker 社により市販されている Covabead LH85

メタクリル酸ポリメチル*** : Seppic 社により市販されている Micropearl M100

【0469】

表4の多孔質PMMA(メタクリル酸メチル架橋ポリマー)及び無孔PMMA(ポリメタクリル酸メチル)の油吸収能は、それぞれ約120ml/100g及び50ml/100gだった。

【0470】

本発明による実施例2'も行なわれ、顔料実施例1は顔料実施例2に置き換えた。

【0471】

(官能評価)

実施例2及び比較例5による各メイクアップベースをそれぞれ0.1gの量ずつ、6名の評価者の皮膚に適用し、各メイクアップベースの毛穴隠蔽効果を専門家らによって評価し比較

10

20

30

40

50

した。

【0472】

具体的には、実施例2によるメイクアップベースを顔の半分に適用し、比較例5によるメイクアップベースを顔の残り半分に適用した。前者の毛穴隠蔽効果を後者のそれと比較した。6名の評価者による評価を平均した。

【0473】

実施例2による組成物は、比較例5による組成物よりも長時間の毛穴隠蔽効果を示した。

【0474】

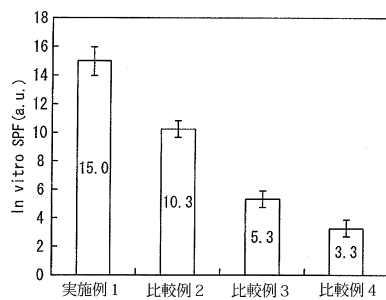
上記の結果は、複合顔料、シリコーンエラストマー及び油吸収能が1ml/1g以上の吸収剤の組合せをベースとする実施例2による組成物が、長時間持続できる良好なUVフィルター効果及び皮膚毛穴隠蔽効果を同時にもたらし得ることを実証している。

10

【0475】

同様の結果が実施例2'で得られた。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 清水 桃子
神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 ケーエスピーアールアンドディー-ビー1113 日本ロ
レアル株式会社内
- (72)発明者 松藤 慎一
神奈川県川崎市高津区坂戸3-2-1 ケーエスピーアールアンドディー-ビー1113 日本ロ
レアル株式会社内

審査官 松村 真里

- (56)参考文献 特表2011-512376(JP,A)
特開2001-098186(JP,A)
特開昭61-194013(JP,A)
特開2008-031138(JP,A)
特開平01-190625(JP,A)
国際公開第2011/151184(WO,A1)
特表2011-526272(JP,A)
国際公開第2011/150034(WO,A1)
特開2009-120622(JP,A)
国際公開第2011/016139(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K 8/00-8/99
A61Q 1/00-90/00