(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3736970号
(P3736970)
(45)発行日　平成18年1月18日(2006.1.18)　(24)登録日　平成17年11月4日(2005.11.4)

(51)Int.Cl.			F I		
C09C	3/06	(2006.01)	C09C	3/06	
A61K	8/19	(2006.01)	A61K	7/00	B
A61K	8/00	(2006.01)	A61K	7/00	W
A61K	8/18	(2006.01)	A61K	7/02	P
A61Q	1/02	(2006.01)	A61K	7/42	

請求項の数 5　(全 9 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-198185
(22)出願日　平成10年5月29日(1998.5.29)
(65)公開番号　特開平11-43626
(43)公開日　平成11年2月16日(1999.2.16)
審査請求日　平成14年12月10日(2002.12.10)
(31)優先権主張番号　特願平9-157632
(32)優先日　平成9年5月30日(1997.5.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000113470
ポーラ化成工業株式会社
静岡県静岡市駿河区弥生町６番４８号
(74)代理人　100089244
弁理士　遠山　勉
(74)代理人　100090516
弁理士　松倉　秀実
(74)代理人　100100549
弁理士　川口　嘉之
(72)発明者　西村　博睦
神奈川県横浜市神奈川区高島台２７番地１
ポーラ化成工業株式会社　横浜研究所内
(72)発明者　鈴木　優加
神奈川県横浜市神奈川区高島台２７番地１
ポーラ化成工業株式会社　横浜研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】被覆粉体並びにこれを配合してなる化粧料

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
セリサイトに、鉄でドープされた二酸化チタンを被覆してなる粉体であって、鉄のドーピング量が二酸化チタンに対してＦｅ換算で１～３０重量％である、肌色粉体。
【請求項２】
前記鉄でドープされた二酸化チタンが、更に、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの群から選ばれる少なくとも一種の元素でドープされていること、または、前記元素の含水酸化物または酸化物の形で被覆されていることを特徴とする、請求項１に記載の粉体。
【請求項３】
紫外線防御及び／又は遮蔽用である、請求項１又は２に記載の粉体。
【請求項４】
請求項１～３の何れか１項に記載の粉体を含有してなる化粧料。
【請求項５】
紫外線防御及び／又は遮蔽用である、請求項４に記載の化粧料。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、紫外線防御力に優れた被覆粉体並びにこれを配合した化粧料に関する。
【０００２】

【従来の技術】
近年、大気圏中のオゾン層の破壊が進行し、地上に降り注ぐ紫外線量が増加していることから、皮膚癌の発生要因として紫外線が皮膚に与える影響が詳しく研究されるようになり、紫外線の中でも皮膚内部への浸透性が高いＵＶ－Ａ領域の紫外線は真皮層に損傷が蓄積され、後に皮膚の激しいたるみや大きな皺を惹起することが知られるようになった。
【０００３】
このことから日常の紫外線防御策として化粧品の持つ機能が注目され、紫外線防御力、なかんずくＵＶ－Ａの防御力に優れた化粧品が求められている。
【０００４】
紫外線防御力を高める技術としては、二酸化チタン、微粒子酸化亜鉛、金属アルミニウム片のような紫外線散乱、遮蔽効果を有する無機粉末を配合する技術や、桂皮酸エステルやアミノ安息香酸エステルのような紫外線吸収剤を配合する技術、またこれらを併用する技術が知られている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、二酸化チタンや酸化亜鉛などの無機粉体は紫外線散乱、遮蔽力は高いものの、隠蔽力も強いため、大量に配合すると不自然な白さとなりやすい。また金属アルミニウム片も多量に配合すると金属光沢が出たり、くすんだ黒みを帯びたりするのでその配合量には自ずと限界がある。
【０００６】
桂皮酸エステルやアミノ安息香酸エステルのような紫外線吸収剤は、理論的には処方上許容しうる量まで配合可能であるが、実際には生体に対する安全性の問題から多量に配合することは難しい。
【０００７】
またこれらの物質ではＵＶ－Ａ領域の紫外線防御力が充分ではない。
【０００８】
上記二酸化チタンの不自然な白さを改善する方法として、鉄と複合化もしくは焼結して肌色系の着色顔料とすることも行われており、この結果ＵＶ－Ａ領域の吸収特性も若干向上するものの、紫外線防御力の強さ自体にはほとんど変化は見られない。
【０００９】
本発明は、上記観点からなされたものであり、紫外線遮蔽力が高く、ＵＶ－Ａ領域の紫外線に対しても防御力が高い化粧料用粉体を提供することを課題とする。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明者は、上記課題を解決するために粉体の被覆処理について鋭意研究を進めた結果、セリサイト、タルク、マイカ等の表面に鉄でドープされた二酸化チタンを被覆してやると、不自然な白さを生じない肌色系顔料が得られ、また紫外線遮蔽力も単に鉄でドープされた二酸化チタンを配合する場合よりも大きく向上することを見いだした。
【００１１】
すなわち本発明は、薄片状粉体の表面に鉄でドープされた二酸化チタンを被覆した被覆粉体である。さらに本発明は該被覆粉末を含有する化粧料をも提供する。
【００１２】
このような本発明の被覆粉体は、例えばマイカ等の薄片状粉体表面に鉄でドープされた二酸化チタンを乾式もしくは湿式で混合摩砕する方法や、鉄化合物とチタン化合物とを化学的に基体表面に沈着させ、充分な温度で乾燥、焼成する等の方法で得ることができる。
【００１３】
また、本発明者らは二酸化チタンに鉄をドープする際にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの群から選ばれる少なくとも一種の元素をドープ若しくは被覆してやると、鉄を二酸化チタンにドープしたものを使用した場合より紫外線防御力の向上が認められることを見いだして本発明を完成した。

【００１４】
【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態を説明する。
【００１５】
＜１＞本発明の被覆粉体
本発明の被覆粉体に使用される薄片状基体は、不透明もしくは透明な薄片状基体であり、タルク、セリサイト、マイカ、カオリン等の粘土鉱物やこれらの合成品、オキシ塩化ビスマス、薄片状シリカやガラスフレーク、薄片状結晶化ガラス、薄片状セラミックス等を用いることができ、感触面からはタルク、セリサイト、マイカ、カオリンが好ましく、セリサイトが特に好ましい。
【００１６】
薄片状基体は、０．０５～２μｍ程度の厚さのものが好ましい。大きさは長径、短径とも０．５～１００μｍ、好ましくは１～５０μｍ程度が適当である。
【００１７】
薄片状基体を被覆する、鉄をドープした二酸化チタンの量としては、薄片状基体に対して最終的に重量比で鉄ドープ二酸化チタン：薄片状基体＝８：２～１：９９の割合となるよう被覆してやると良い。薄片状基体に対する鉄ドープ二酸化チタンの量として、１重量％より少ない比率では必要とする紫外線遮蔽力が得られず、着色も弱いものとなる。反対に８０重量％を越えて被覆すると紫外線遮蔽力、着色は優れているものの化粧料に配合した際になめらかな伸びが得にくくなる。また、鉄のドーピング量は二酸化チタンに対してＦｅ換算で１～３０重量％が適当である。この量より少ないとピンク系の色味を生じず、またこれを越えてドープしても色味の変化が見られず、完全にドープすることは困難である。
【００１８】
本発明において、二酸化チタンにドープされる鉄以外に、ドープ若しくは被覆して紫外線防御力を向上させうる元素としては、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンを挙げることができる。これらの元素は鉄と同時、或いは別途焼成等の方法によりドープすることもできるし、また鉄でドープされた二酸化チタン粒子の表面に水酸化物若しくは酸化物の形で被覆してやってもよい。
【００１９】
またこの被覆粉体を分散性を高める等の目的で、さらにシリコーン処理、フッ素処理等の表面処理を行って表面を改質して用いてもよい。
【００２０】
＜２＞本発明の化粧料
本発明の化粧料は、上記薄片状粉体に鉄をドープした二酸化チタンを被覆した粉体を１種又は２種以上含有する。この鉄をドープした二酸化チタンは更にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンから選ばれる一種以上の元素でドープ若しくは酸化物や水酸化物の形態で被覆されていてもよい。
【００２１】
化粧料への本発明の被覆粉体の配合量は、化粧料の形態に左右されるので一概には言えないが通常は０．１～８０重量％、好ましくは１～５０重量％程度である。 配合量が０．１重量％未満では、紫外線遮蔽力に乏しくなる。また８０重量％を越えると、化粧料としての使用性が悪くなり、好ましくない。
【００２２】
化粧料の形態としては、例えば、リキッドファンデーション、パウダーファンデーション、プレストパウダー、ケーキファンデーション、スティックファンデーション、フェイスパウダー、リップカラー、アイライナー、チークカラー、アイシャドウ等のメークアップ化粧料や、ボディパウダー、制汗剤、日焼け止め化粧料、化粧水、乳液、クリーム等が挙げられる。また、これらの化粧料は、上記本発明の被覆粉体を配合する以外は、通常の化粧料と同様の方法で製造することができる。

【００２３】
本発明の化粧料には、上記被覆粉体以外に、通常化粧料に配合されるオイル、界面活性剤、アルコール類、高分子化合物、水、その他の成分を用途、剤型、目的等に応じて適宜配合することができる。
上記のオイルとしては、流動パラフィン、スクワラン、２－エチルヘキサン酸セチル、ミリスチン酸イソプロピル、オリーブ油、ヒマシ油等の液体油；ワセリン、固パラ、牛脂、ラノリン、蜜ロウ、鯨ロウ、コレステロール等の半固体～固体脂；セタノール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール；パルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸；パーフルオロポリエーテル等のフッ素系油剤；シリコーン系油剤；シリコーン誘導体等が挙げられる。

【００２４】
上記界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン（以下、「ＰＯＥ」と略す）ソルビタン脂肪酸エステル、ＰＯＥグリセリン脂肪酸エステル、ＰＯＥアルキルエーテル、ＰＯＥポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ＰＯＥポリオキシプロピレンコポリマー、ＰＯＥアルキルフェニルエーテル、ＰＯＥ硬化ヒマシ油、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、デカグリセリン脂肪酸エステル、アルキルジエタノールアミド等の非イオン性界面活性剤；アルキル硫酸塩、ＰＯＥアルキルエーテル硫酸塩、ＰＯＥアルキルエーテル酢酸塩、アルキルリン酸塩、ＰＯＥアルキルエーテルリン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸加水分解コラーゲン塩、アミノ酸系陰イオン界面活性剤；スルホコハク酸系界面活性剤、オレフィンスルホン酸塩等の陰イオン性界面活性剤；レシチンや酢酸ベタイン系、イミダゾリニウムベタイン系等の両性界面活性剤；塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム等の陽イオン性界面活性剤が挙げられる。

【００２５】
アルコール類としては、エタノール、プロパノール、ベンジルアルコール等の１価のアルコール；１，３－ブチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ソルビトール等の多価アルコールが挙げられる。

【００２６】
高分子化合物としては、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン－酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂アルカノールアミン、酢酸ビニル－クロトン酸共重合体、メチルビニルエーテル－マレイン酸モノアルキルエステル共重合体、Ｎ－メタクリロイルエチルＮ，Ｎ－ジメチルアンモニウム－α－Ｎ－メチルカルボキシベタイン／メタクリル酸アルキルエステル共重合体、ジエチル硫酸ビニルピロリドン－Ｎ，Ｎ’－ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ヒドロキシエチルセルロースヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリドエーテル、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース塩、キサンタンガム、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。

【００２７】
また、上記のその他の成分としては、アミノ酸、ヒアルロン酸、硫酸化トレハロース等の保湿剤；オキシベンゾン、パラアミノ安息香酸エステル等の紫外線吸収剤；トコフェロール、ジブチルヒドロキシトルエン等の抗酸化剤；パラベン、フェノキシエタノール等の防腐剤；イソプロピルメチルフェノール、トリクロロカルバン等の殺菌剤、コラーゲン、ケラチン、絹等のタンパクの加水分解物（例えば成和化成工業（株）社製加水分解コラーゲン：プロモイスＷ４２Ｒ）；植物抽出エキス、グリチルリチン酸ジカリウム等の抗炎症剤；キレート剤、色素、香料等が挙げられる。

【００２８】
【実施例】
以下に本発明の実施例を説明する。まず、本発明の、薄片状基体に鉄でドープされたチタンを被覆した粉体の製造例を説明する。

【００２９】
【製造例１】
５Ｌの水中に平均５０μｍの粒子径のセリサイト１Ｋｇを投入し、撹拌して懸濁させた。これを７０℃に加熱して１ＮＨＣｌ水溶液を用いてｐＨ３とした。次にTiO_2として２００ｇ／Ｌの濃度の四塩化チタン水溶液に該TiO_2に対してＦｅとして７．０重量％の鉄分を含有する塩化第一鉄の４水塩水溶液を添加して混合酸性水溶液を調製した。先に用意したセリサイトを懸濁させた水溶液５Ｌに前記混合酸性水溶液２Ｌを１ＮＮａＯＨ水溶液でｐＨ９に調整しながら１時間かけて添加し、四塩化チタンと塩化第一鉄を加水分解させてセリサイト表面に沈澱を生成させた。沈澱が生成したセリサイトをその後６０分間熟成し、濾過、洗浄した。得られた洗浄ケーキを８００℃で６時間焼成して、粉砕し、鉄でドープされた二酸化チタンで被覆したセリサイトを得た。
【００３０】
【製造例２】
塩化第二鉄２０部と硫酸チタニル１６０部を含有する水溶液８００部に平均３０μｍの粒子径のタルクを１００部を充分に撹拌、混合し、均一な分散状態とした後、１ＮＮａＯＨ水溶液を徐々に添加してｐＨ８に調整しつつそのまま４時間９０℃に加熱撹拌を行った。放冷後、スラリーを濾過、洗浄、乾燥し、５００℃で焼成して肌色の鉄ドープ二酸化チタン被覆タルクを得た。
【００３１】
【製造例３】
５Ｌの水中に平均５０μｍの粒子径のセリサイト１Ｋｇを投入し、撹拌して懸濁させた。これを７０℃に加熱して１ＮＨＣｌ水溶液を用いてｐＨ３とした。次にTiO_2として２００ｇ／Ｌの濃度の四塩化チタン水溶液に該TiO_2に対してＦｅとして７．０重量％の鉄分を含有する塩化第一鉄の４水塩水溶液を添加して混合酸性水溶液を調製した。先に用意したセリサイトを懸濁させた水溶液５Ｌに前記混合酸性水溶液２Ｌを１ＮＮａＯＨ水溶液でｐＨ９に調整しながら１時間かけて添加し、四塩化チタンと塩化第一鉄を加水分解させてセリサイト表面に沈澱を生成させた。沈澱が生成したセリサイトをその後６０分間熟成し、濾過、洗浄した後、再び５Ｌの水を加えてスラリーとした。このスラリーを７０℃に加熱し、次いで撹拌下にTiO_2に対してAl_2O_3として２．０重量％の硫酸アルミニウム水溶液を３０分間かけて添加し、引き続き水酸化ナトリウム溶液を添加し、ｐＨを７．０に調整してセリサイト表面に含水アルミナを沈殿、被覆させた。得られた洗浄ケーキを８００℃で６時間焼成して、粉砕し、鉄とアルミニウムでドープされた二酸化チタンで被覆したセリサイトを得た。
【００３２】
【製造例４】
塩化第二鉄２０部と、オキシ塩化ジルコニウム５部、硫酸チタニル１６０部を含有する水溶液８００部に平均３０μｍの粒子径のタルクを１００部を充分に撹拌、混合し、均一な分散状態とした後、１ＮＮａＯＨ水溶液を徐々に添加してｐＨ８に調整しつつそのまま４時間９０℃に加熱撹拌を行った。放冷後、スラリーを濾過、洗浄、乾燥し、５００℃で焼成して肌色の鉄－ジルコニウムドープ二酸化チタン被覆タルクを得た。
【００３３】
【実施例１～１６、比較例１～４】
製造例１～４の被覆粉体を用いて表１～５に示す組成の試料を作製し、ＳＰＦ値を測定した。ＳＰＦ値は主としてＵＶ－Ｂに対する防御力を反映するものである。比較例の鉄ドープチタンとしては市販鉄ドープ二酸化チタンＴＴＯ－Ｆ６（石原産業製）を用いた。得られた結果を表１～５に記載する。
【００３４】
＜ＳＰＦ値の測定方法＞
ＳＰＦアナライザー（オプト・メプリクス社製）を用いて測定した。即ち表１の試料をテープに６．４ｃｍ×６．４ｃｍの広さに２ｍｇ／cm^2となるように塗布し、６回測定し

て得られた平均防御スペクトルからＳＰＦ値を求めた。

【００３５】

【表１】

表中の数字はＳＰＦ値 以外は重量部	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ﾄﾘ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾝ酸ｸﾞﾘｾﾘﾙ	10	10	10	10
シリコーン処理タルク	90	70	50	30
製造例１の被覆粉体	10	30	50	70
ＳＰＦ値	9.6	21.3	24.9	28.5

【００３６】

【表２】

表中の数字はＳＰＦ値 以外は重量部	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ﾄﾘ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾝ酸ｸﾞﾘｾﾘﾙ	10	10	10	10
シリコーン処理タルク	90	70	50	30
製造例２の被覆粉体	10	30	50	70
ＳＰＦ値	9.5	20.6	23.5	28.6

【００３７】

【表３】

表中の数字はＳＰＦ値 以外は重量部	実施例 9	実施例 １０	実施例 １１	実施例 １２
ﾄﾘ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾝ酸ｸﾞﾘｾﾘﾙ	10	10	10	10
シリコーン処理タルク	90	70	50	30
製造例３の被覆粉体	10	30	50	70
ＳＰＦ値	12.3	24.6	27.9	31.4

【００３８】

【表４】

表中の数字はＳＰＦ値 以外は重量部	実施例 １３	実施例 １４	実施例 １５	実施例 １６
ﾄﾘ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾝ酸ｸﾞﾘｾﾘﾙ	10	10	10	10
シリコーン処理タルク	90	70	50	30
製造例４の被覆粉体	10	30	50	70
ＳＰＦ値	11.2	23.8	25.6	28.7

【００３９】

【表５】

表中の数字はＳＰＦ値 以外は重量部	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ﾄﾘ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾝ酸ｸﾞﾘｾﾘﾙ	10	10	10	10
シリコーン処理タルク	90	70	50	90
セリサイト	8.04	24.12	40.2	
鉄ドープチタン	1.96	5.88	9.8	10
ＳＰＦ値	7.2	15.7	18.1	20.9

【００４０】
この結果から明らかなように、本発明の被覆粉体は、被覆しないで各成分を配合した比較例に比べ、ＳＰＦ値が格段に向上することが証明された。
【００４１】
次に、上記製造例で得られた粉末を配合したメークアップ化粧料について説明する。
【００４２】
【実施例１７】

パウダーファンデーション

	重量部
黄酸化鉄	４．０
弁柄	１．０
二酸化チタン	１５．０
タルク	２５．０
ナイロンパウダー	１５．０
製造例２の被覆粉体	３０．０
ジメチルシリコーン	５．０
トリー２－エチルヘキサン酸グリセリル	５．０

上記成分を混合撹拌し、均一化してパウダーファンデーションとした。
【００４３】
また、被覆粉体をセリサイトと鉄ドープチタンに置き換えた比較例５のパウダーファンデーションを同様の方法で製造した。
【００４４】
【比較例５】

パウダーファンデーション

	重量部
黄酸化鉄	４．０
弁柄	１．０
二酸化チタン	１５．０
タルク	２５．０
ナイロンパウダー	１５．０
セリサイト	２４．０
鉄ドープチタン	６．０
ジメチルシリコーン	５．０
トリー２－エチルヘキサン酸グリセリル	５．０

＜本発明の化粧料の評価＞

上記実施例１７及び比較例５で得られたパウダーファンデーションについてＳＰＦ値をＳＰＦアナライザーで評価した。ＰＦＡ値については下記の方法により実施した。ＰＦＡ値は主としてＵＶ－Ａに対する防御力を反映するものである。その結果を表６に示す。

【００４５】

＜ＰＦＡ値測定法＞

日本化粧品工業連合会ＵＶＡ防止効果測定法基準に準拠して測定した。即ち公比１．２５倍となるよう、それぞれ２Ｊ／ｍｉｎ．、１．６０Ｊ／ｍｉｎ．、１．２８Ｊ／ｍｉｎ．、１．０２Ｊ／ｍｉｎ．、０．８２Ｊ／ｍｉｎ．、０．６６Ｊ／ｍｉｎ．にエネルギー量を調整したハロゲンランプ光をパネラーの試料無塗布の背部部位に約６分照射し、照射部位の全体にわずかな黒化が認められるエネルギー量を最小持続型黒化量（ＭＰＰＤ：Minimal Persistent Pigment darkening Dose）として求めた。次に試料を５０ｃｍ^{2}の面積に２ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布し、ＳＰＦアナライザーの測定値から推測されるＰＦＡ値に応じたエネルギー量を照射して、２時間後、及び３時間後に観察を行い、照射部位の全体にわずかな黒化が認められるエネルギー量を決定し、このエネルギー量を先に求めたＭＰＰＤで除してＰＦＡ値を算出した。

【００４６】

【表６】

	ＳＰＦ値	ＰＦＡ値
実施例１７	２０．３	４．０
比較例５	１４．６	３．２

【００４７】

これらの結果から明らかなように、上記実施例１７のメークアップ化粧料は、比較例のメークアップ化粧料に比べ、ＳＰＦ値、ＰＦＡ値とも向上することが実証された。

【００４８】

【発明の効果】

本発明の被覆粉体は、被覆しないものに比べて、ＳＰＦ値、ＰＦＡ値ともに高いものである。また、この被覆粉体を配合した本発明のメークアップ化粧料も同様にＳＰＦ値、ＰＦＡ値の高いものであり、パネラーによる使用感の官能評価も優れていた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
A61Q	***17/04***	***(2006.01)***	C01G	23/047
C01G	***23/047***	***(2006.01)***	A61K	7/035
A61Q	*1/12*	*(2006.01)*		

(72)発明者 詫摩 由有子
神奈川県横浜市神奈川区高島台２７番地１ ポーラ化成工業株式会社 横浜研究所内

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平０４－２４９５８４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１４９９６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０８６６６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09C 3/06
A61K 7/00
A61K 7/00
A61K 7/02
A61K 7/42
C01G 23/047
A61K 7/035