

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4154084号
(P4154084)

(45) 発行日 平成20年9月24日(2008.9.24)

(24) 登録日 平成20年7月11日(2008.7.11)

(51) Int.Cl.

F 1

A 6 1 K	31/216	(2006.01)	A 6 1 K	31/216
A 6 1 K	31/277	(2006.01)	A 6 1 K	31/277
A 6 1 K	31/165	(2006.01)	A 6 1 K	31/165
A 6 1 P	17/16	(2006.01)	A 6 1 P	17/16
A 6 1 K	8/37	(2006.01)	A 6 1 K	8/37

請求項の数 5 外国語出願 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-182254

(22) 出願日

平成11年6月28日(1999.6.28)

(65) 公開番号

特開2000-44452(P2000-44452A)

(43) 公開日

平成12年2月15日(2000.2.15)

審査請求日

平成18年4月27日(2006.4.27)

(31) 優先権主張番号

19828463.2

(32) 優先日

平成10年6月26日(1998.6.26)

(33) 優先権主張国

ドイツ(DE)

(73) 特許権者

508020155 ピーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ

ア

B A S F S E

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ

エン (番地なし)

D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, Germany

n, Germany

100061815

弁理士 矢野 敏雄

100094798

弁理士 山崎 利臣

100099483

弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

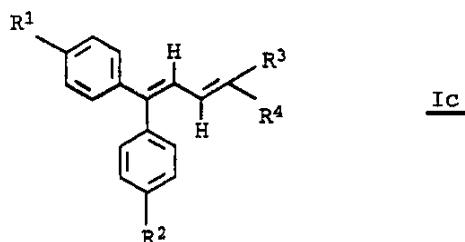
(54) 【発明の名称】 4, 4-ジアリールブタジエンのUVフィルター、サンスクリーン含有化粧品及び製剤としての使用、4, 4-ジアリールブタジエン及び製剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I c

【化 1】



10

[式中、ジエン系は、Z , Z ; Z , E ; E , Z 又は E , E 配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁～C₈-アルキル；R³は、COOR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-O-；Aは、SO₄R⁹；Yは、水素；R⁷からR⁹は、水素、C₁～C₃-アルキル；oは、1～50]の4, 4-ジアリールブタジエンの、単独又はUV領域で吸収し、化粧品及び製剤用に自体公知である化合物と一緒にの、

20

ヒトの皮膚又はヒトの毛髪を太陽光線から保護するための化粧品及び製剤中における水溶性の光安定性UVフィルターとしての使用。

【請求項2】

請求項1に記載の式I_cの化合物の水溶性の光安定性UV-Aフィルターとしての使用。

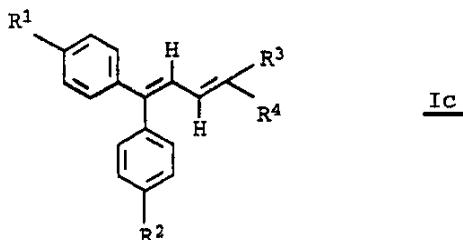
【請求項3】

請求項1及び2に記載の式I_cの化合物の、化粧品及び製剤中における水溶性UV安定剤としての使用。

【請求項4】

ヒトの表皮又はヒトの毛髪を280~400nmの範囲のUV光線から保護するためのサンスクリーン含有の化粧品又は製剤において、化粧品用又は製薬学的に好適なキャリアー中で、単独又はUV領域で吸収し、化粧品及び製剤用に自体公知である化合物と一緒に、光安定性UVフィルターとして有効な量の、式I_c

【化2】



10

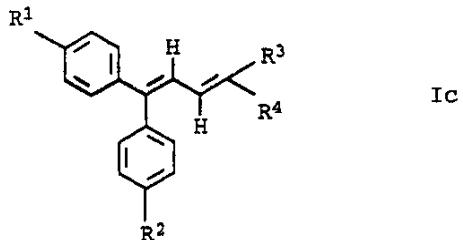
20

[式中、変数は請求項1に記載したものを表わす]の化合物から成ることを特徴とする、サンスクリーン含有化粧品又は製剤。

【請求項5】

式I_c

【化3】



30

[式中、ジエン系は、Z,Z; Z,E; E,Z又はE,E配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁~C₈-アルキル；R³は、COOR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]₀-R⁷、C₁~C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]₀-R⁷、C₁~C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-O-；Aは、SO₄R⁹；Yは、水素；R⁷からR⁹は、水素、C₁~C₃-アルキル；○は、1~50]の4,4-ジアリールブタジエン。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒトの表皮又はヒトの毛髪を特に320~400nmの範囲のUV光線から保護するための化粧品および製剤中の水溶性の光安定性UVフィルターとしての4,4-ジアリールブタジエンの使用に関する。

【0002】

50

【従来の技術】

化粧品及び製剤中に使用されるサンスクリーンは、ヒトの皮膚に対する太陽光線の有害な作用の影響を防止するか又は少なくとも減少させる任務がある。しかしこれらのサンスクリーンは、その他の成分がUV線により分解又は破壊されることを防止するために役立つ。毛髪化粧品ではUV線によるケラチン繊維の損傷を減らすことが目的である。

【0003】

地球表面に届く太陽光線には、UV-B線(280~320nm)及びUV-A線(>320nm)が含まれ、これらは可視光線領域に近接している。特にUV-B線の場合には、日焼けによるヒトの皮膚に対する影響は明白である。従ってUV-B線を吸収し、従って日焼けを防止する比較的多数の物質が工業により提供されている。

10

【0004】

皮膚科学的研究から現在では、UV-A線も例えばケラチン又はエラスチンを損なうことによって皮膚損傷及びアレルギーを起こしうることが判明している。これは皮膚の弾力性及び保水性を減少させる、即ち皮膚は柔軟性をなくし、皺ができやすくなる。太陽光線の強い地域で皮膚癌の発病率が著しく高いことは、細胞中の遺伝子情報の損傷が太陽光線、特にUV-A線によって起こることを示す。従って、これらの所見からUV-A領域用の効果的なフィルター物質の開発の必要性が明らかとなる。

【0005】

特にUV-Aフィルターとして使用することができ、従って吸収最大値が約320~380nmの範囲であるべきである、化粧品及び製剤用のサンスクリーンに対する需要が増大している。最小量を使用することによって所望の効果を得るために、このようなサンスクリーンは付加的に高い比吸光度を有すべきである。特定の化粧品用のサンスクリーンは、その他の多数の要求事項、例えば水中又は水と混和性の溶剤、例えばアルコール中の良好な溶解性、それらを用いて製造した溶液又はエマルジョンの高い安定性、毒物学的認容性、僅かな固有臭及び僅かな固有色を満たさねばならない。

20

【0006】

サンスクリーンに求められるその他の要求は、適切な光安定性である。しかしこれは、できたにしても、これまで入手可能なUV-A吸収サンスクリーンを用いては不十分に保証されるにすぎない。

【0007】

30

仏国特許第2440933号明細書には、UV-Aフィルターとして4-(1,1-ジメチルエチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンが記載されている。波長280~380nmを有する全UV線を吸収するために、“PARSOL 1789”的名称でGIVAUDANから市販されているこの特異的なUV-Aフィルターを種々のUV-Bフィルターと組み合わせることが提案されている。

【0008】

しかし、このUV-Aフィルターは、単独で又はUV-Bフィルターと組み合わせて使用する場合に、長期間の日光浴中に皮膚を確実に持続的に保護するためには十分である光化学安定性は有さず、このことは、全UV線から皮膚を効果的に保護することが所望される場合には、規則的かつ短い間隔で塗布を繰り返す必要があることを意味する。

40

【0009】

この理由で、欧州特許(EP-A)第0514491号明細書には、不十分な光安定性UV-Aフィルターを、それ自体UV-B領域のフィルターとして作用する2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エステルを添加することによって安定化させることが開示されている。

【0010】

更に欧州特許(EP-A)第0251398号明細書には、UV-A線及びUV-B線を吸収する発色団をリンカーを用いて1分子中に結合させることが既に提案されている。これは、最初に化粧品中でUV-A及びUV-Bフィルターの自由な組み合わせがもはや可能ではないこと及び発色団の化学的結合の困難さにより特定の組み合わせしかできないと

50

いう欠点を有する。

【0011】

米国特許第4950467号明細書には、2,4-ペンタジエノン酸誘導体の化粧品中のUV吸収剤としての使用が記載されている。この特許中で有利であると記載されているモノアリール置換化合物も同様にその光安定性が不十分であるという欠点を有する。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、UV-A領域で高い吸光度で吸収し、光安定性であり、僅かな固有色を有し、即ち鮮明な帯構造であり、水又は水に混和性の溶剤中に容易に溶解する、化粧品及び製剤目的用のサンスクリーンを提供することである。

10

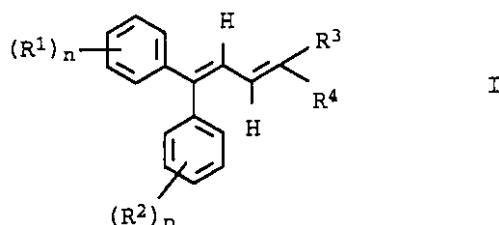
【0013】

【課題を解決するための手段】

この目的は、本発明により、式I

【0014】

【化7】



20

【0015】

[式中、ジエン系は、Z, Z; Z, E; E, Z又はE, E配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁～C₂₀-アルキル、C₂～C₁₀-アルケニル、C₃～C₁₀-シクロアルキル、C₃～C₁₀-シクロアルケニル、C₁～C₁₂-アルコキシ、C₁～C₂₀-アルコキシカルボニル、C₁～C₁₂-アルキルアミノ、C₁～C₁₂-ジアルキルアミノ、アリール、ヘタリール、水中での溶解性を付与し、カルボキシレート、スルホネート又はアンモニウム基から成る群から選択される非置換又は置換の置換基；R³は、水素、COOR⁵、COR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、COR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-PO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-PO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-Z-、-CH₂-CH₂-Z-CH₂-、-CH₂-CH₂-Z-CH₂-、-CH₂-CH(C₂H₅)-CH₂-Z-；Aは、Cl、Br、I、SO₄R⁹；Yは、水素、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺；Zは、O、NH；R⁷及びR⁸は、水素、C₁～C₆-アルキル、C₂～C₆-アルケニル、C₁～C₆-アシリル；R⁹は、水素、C₁～C₆-アルキル、C₂～C₆-アルケニル；nは、1～3；oは、1～150]の4,4-ジアリールブタジエンを、単独又はUV領域で吸収し、化粧品及び製剤用に自体公知である化合物と一緒に、ヒトの皮膚又はヒトの毛髪を太陽光線から保護するための化粧品及び製剤中における水溶性の光安定性UVフィルターとしての使用することによって達成される。

30

【0016】

挙げられるアルキル基R¹及びR²は、分枝または非分枝のC₁～C₂₀-アルキル鎖、有利にはメチル、エチル、n-プロピル、1-メチルエチル、n-ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペ

40

50

ンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1 , 1 - ジメチルブチル、1 , 2 - ジメチルブチル、1 , 3 - ジメチルブチル、2 , 2 - ジメチルブチル、2 , 3 - ジメチルブチル、3 , 3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピル、1 , 2 , 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 - エチル - 2 - メチルプロピル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デシル、n - ウンデシル、n - ドデシル、n - トリデシル、n - テトラデシル、n - ペンタデシル、n - ヘキサデシル、n - ヘプタデシル、n - オクタデシル、n - ノナデシル又はn - エイコシルである。

【0017】

挙げられるアルケニル基R¹及びR²は、分枝または非分枝のC₂ ~ C₁₀ - アルケニル鎖、有利にはビニル、プロペニル、イソプロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、2 - メチル - 1 - ブテニル、2 - メチル - 2 - ブテニル、3 - メチル - 1 - ブテニル、1 - ヘキセニル、2 - ヘキセニル、1 - ヘプテニル、2 - ヘプテニル、1 - オクテニル又は2 - オクテニルである。

10

【0018】

R¹及びR²用に挙げられるシクロアルキル基は、有利には分枝または非分枝のC₃ ~ C₁₀ - シクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、1 - メチルシクロプロピル、1 - エチルシクロプロピル、1 - プロピルシクロプロピル、1 - ブチルシクロプロピル、1 - ペンチルシクロプロピル、1 - メチル - 1 - ブチルシクロプロピル、1 , 2 - ジメチルシクロプロピル、1 - メチル - 2 - エチルシクロプロピル、シクロオクチル、シクロノニル又はシクロデシルである。

20

【0019】

R¹及びR²用に挙げられるシクロアルケニル基は、有利には二重結合1個以上を有する分枝または非分枝のC₃ ~ C₁₀ - シクロアルケニル基、例えばシクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロペンタジエニル、シクロヘキセニル、1 , 3 - シクロヘキサジエニル、1 , 4 - シクロヘキサジエニル、シクロヘプテニル、シクロヘプタトリエニル、シクロオクテニル、1 , 5 - シクロオクタジエニル、シクロオクタテトラエニル、シクロノネニル又はシクロデセニルである。

【0020】

シクロアルケニル及びシクロアルキル基は、置換されてないか又は1個以上、例えば1 ~ 3個の基、例えばハロゲン、例えば弗素、塩素又は臭素、シアノ、ニトロ、アミノ、C₁ ~ C₄ - アルキルアミノ、C₁ ~ C₄ - ジアルキルアミノ、ヒドロキシリ、C₁ ~ C₄ - アルキル、C₁ ~ C₄ - アルコキシ又はその他の基により置換されていてもよく又は1 ~ 3個のヘテロ原子、例えば硫黄、窒素（その遊離原子価は水素又はC₁ ~ C₄ - アルキルにより飽和されていてよい）又は酸素を環中に含有してもよい。

30

【0021】

R¹及びR²用に好適なアルコキシ基は、炭素原子1 ~ 12個、有利には炭素原子1 ~ 8個を有するようなものである。

【0022】

挙げられる例は下記である：

40

メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n - プロポキシ、1 - メチルプロポキシ、n - ブトキシ、n - ペントキシ、2 - メチルプロポキシ、3 - メチルブトキシ、1 , 1 - ジメチルプロポキシ、2 , 2 - ジメチルプロポキシ、ヘキソキシ、1 - メチル - 1 - エチルプロポキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、2 - エチルヘキソキシ。

【0023】

R¹及びR²用のアルコキカルボニル基の例は、前記アルコキシ基又は多価アルコール、例えば炭素原子20個までを有する多価アルコール、例えばイソ - C₁₅アルコールから誘導した基を含有するエステルである。

【0024】

R¹及びR²用の好適なモノ - 又はジアルキルアミノ基は、炭素原子1 ~ 12個を有するア

50

ルキル基、例えばメチル、n - プロピル、n - ブチル、2 - メチルプロピル、1 , 1 - ジメチルプロピル、ヘキシリ、ヘプチル、2 - エチルヘキシリ、イソプロピル、1 - メチルプロピル、n - ペンチル、3 - メチルブチル、2 , 2 - ジメチルプロピル、1 - メチル - 1 - エチルプロピル及びオクチルである。

【0025】

アリールは、環系中に炭素原子6 ~ 18個を有する芳香族環又は環系、例えばフェニル又はナフチルを表わし、これらは各々非置換であってもよいし、1個以上の基、例えばハロゲン、例えば弗素、塩素又は臭素、シアノ、ニトロ、アミノ、C₁ ~ C₄ - アルキルアミノ、C₁ ~ C₄ - ジアルキルアミノ、ヒドロキシリ、C₁ ~ C₄ - アルキル、C₁ ~ C₄ - アルコキシ又はその他の基によって置換されていてもよい。非置換又は置換されたフェニル、メトキシフェニル及びナフチルが有利である。
10

【0026】

ヘタリール基は有利には、ヘテロ芳香族3 ~ 7員環1個以上を有する單一又は縮合芳香族環系である。環又は環系中に存在してもよいヘテロ原子は、1個以上の窒素、硫黄及び/又は酸素原子である。

【0027】

R¹及びR²用の親水基、即ち式Iの化合物を水中に溶解させることを可能にするようなものは、例えばカルボキシリ及びスルホキシ基、特にその生理学的に認容性のカチオンとの塩、例えばアルカリ金属塩又はトリアルキルアンモニウム塩、例えばトリ(ヒドロキシアルキル)アンモニウム塩又は2 - メチル - 1 - プロパノール - 2 - アンモニウム塩である。任意の生理学的に認容性のアニオンを有するアンモニウム基、特にアルキルアンモニウム基も好適である。
20

【0028】

親水性のSO₃Y、PO₃Y又はN(R⁸)₃⁺A⁻基を有する、R⁵及びR⁶用の挙げられるアルキレン基は、分枝または非分枝のC₁ ~ C₆ - アルキレン基、有利にはメチレン、エチレン、n - プロピレン、1 - メチルエチレン、n - ブチレン、1 - メチルプロピレン、2 - メチルプロピレン、n - ペンチレン又はn - ヘキシレンである。

【0029】

R⁵及びR⁶用の基[X]。- R⁷は、特にモノマー単位1 ~ 150個、有利には1 ~ 50個、特に有利には1 ~ 30個のモノマーから成るポリアルキレングリコールである。Xは、エチレングリコール、n - プロピレングリコール、1 - メチルエチレングリコール、n - ブチレングリコール及び1 - エチルエチレングリコールから成る群から選択したアルキレングリコールモノマー単位であってよい。有利なモノマー単位は、エチレングリコール、n - プロピレングリコール及び1 - メチルエチレングリコールである。
30

【0030】

ポリアルキレングリコールは、末端でアルキル化されていても、アルケニル化されていても又はアシル化されていてもよい。

【0031】

R⁷からR⁹用に挙げられるアルキル基は、分枝または非分枝のC₁ ~ C₆ - アルキル鎖、有利にはメチル、エチル、n - プロピル、1 - メチルエチル、n - ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1 , 1 - ジメチルエチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、2 , 2 - ジメチルプロピル、1 - エチルプロピル、n - ヘキシリ、1 , 1 - ジメチルプロピル、1 , 2 - ジメチルプロピル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1 , 1 - ジメチルブチル、1 , 2 - ジメチルブチル、1 , 3 - ジメチルブチル、2 , 2 - ジメチルブチル、2 , 3 - ジメチルブチル、3 , 3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1 , 1 , 2 - トリメチルプロピル、1 , 2 , 2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル又は1 - エチル - 2 - メチルプロピルである。
40

【0032】

R⁷からR⁹用に挙げられるアルケニル基は、分枝または非分枝のC₂ ~ C₆ - アルケニル鎖
50

、有利にはビニル、プロペニル、イソプロペニル、1 - ブテニル、2 - ブテニル、1 - ペンテニル、2 - ペンテニル、2 - メチル - 1 - ブテニル、2 - メチル - 2 - ブテニル、3 - メチル - 1 - ブテニル、1 - ヘキセニル又は2 - ヘキセニルである。

【0033】

R^7 及び R^8 用に挙げられるアシル基は、 $C_1 \sim C_6$ - アシル基、有利にはホルミル、アセチル、プロピオニル又はn - プチリルである。

【0034】

[X]。- R^7 用に、ポリアルキレンポリアミン、特に同様にモノマー単位1 ~ 150個、有利には1 ~ 50個、特に有利には1 ~ 30個を有していてよいポリエチレンイミンも好適である。

10

【0035】

有利な式Iの化合物は、式中、 R^1 及び R^2 が相互に無関係に、水素、 $C_1 \sim C_8$ - アルキル、 $C_1 \sim C_8$ - アルコキシ、 $C_1 \sim C_8$ - アルキルアミノ、 $C_1 \sim C_8$ - ジアルキルアミノ、水中での溶解性を付与し、カルボキシレート、スルホネート又はアンモニウム基から成る群から選択される置換基であり； R^3 が、 $COOR^5$ 、 $CONR^5R^6$ 、 CN であり； R^4 が、 $COOR^6$ 、 $CONR^5R^6$ であり； R^5 が、水素、[X]。- R^7 、 $C_1 \sim C_6$ - アルキレン- SO_3Y 、 $C_1 \sim C_6$ - アルキレン - $N(R^8)_3^+A^-$ であり； R^6 が、[X]。- R^7 、 $C_1 \sim C_6$ - アルキレン - SO_3Y 、 $C_1 \sim C_6$ - アルキレン - $N(R^8)_3^+A^-$ であり； X が、- $CH_2 - CH_2 - O -$ 、- $CH_2 - CH_2 - CH_2 - O -$ 、- $CH(CH_3) - CH_2 - O -$ であり； A が、 Cl 、 Br 、 I 、 SO_4R^9 であり； Y が、水素、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 Al^{3+} 、 $N(R^8)_4^+$ であり； R^7 及び R^9 が、水素、 $C_1 \sim C_3$ - アルキルであり； n が、1 ~ 3であり； o が、1 ~ 50であるようなものである。

20

【0036】

R^1 及び R^6 用に特に有利である $C_1 \sim C_8$ - アルキル基は、メチル、エチル、n - プロピル、1 - メチルエチル、n - ブチル、1 - メチルプロピル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルエチル、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、2, 2 - ジメチルプロピル、2 - エチルヘキシルである。

【0037】

R^1 及び R^2 用に好適なアルコキシ基は、有利には炭素原子1 ~ 8個を有するようなもの、特に有利には炭素原子1 ~ 4個を有するようなものである。

30

【0038】

例として下記のものが挙げられる：メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n - プロポキシ、n - ブトキシ、1 - メチルプロポキシ、2 - メチルプロポキシ。

【0039】

R^1 及び R^2 用に好適であり、特に有利なモノ - 又はジアルキルアミノ基は、メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、2 - メチルプロピル、1, 1 - ジメチルプロピル、2 - エチルヘキシルである。

【0040】

R^7 から R^9 用に挙げられる特に有利な $C_1 \sim C_3$ - アルキル基は、メチル、エチル、n - プロピル又はイソプロピルである。

40

【0041】

親水性の SO_3Y 、 PO_3Y 又は $N(R^8)_3^+A^-$ 基を有する、 R^5 及び R^6 用に挙げられる特に有利なアルキレン基は、メチレン、エチレン、n - プロピレン、1 - メチルエチレン又はn - ブチレンである。

【0042】

置換基 R^1 及び R^2 は、各々芳香族環にオルト、メタ及び/又はパラ位で結合している。二置換芳香族環($n=2$)の場合には、 R^1 及び R^2 はオルト/パラ又はメタ/パラ位であつてよい。式中、 $n=1$ である式Iの有利な化合物は、 R^1 が R^2 と同じであり、両方の基がパラ位であるようなものである。

【0043】

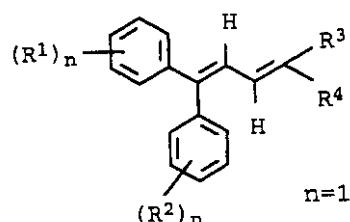
50

更に、式中置換基 R¹から R⁴が第 1 表に記載した組み合わせで存在する式 I (n=1) の化合物が特に光安定特性を有する：

【 0 0 4 4 】

【表 1】

第 1 表：



R ¹	R ²	位	R ³	R ⁴
H	H		H	COR ⁶
H	H		H	CONR ⁵ R ⁶
H	H		COOR ⁵	COOR ⁶
H	H		COOR ⁵	COR ⁶
H	H		COR ⁵	COR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
H	H		CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
H	H		CN	COR ⁶
H	H		CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	H	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	H	CONR ⁵ R ⁶

10

20

30

【 0 0 4 5 】

【表 2】

R ¹	R ²	位	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	パラ	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	オルト	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₈ -アルコキシ	C ₁ -C ₈ -アルコキシ	メタ	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	H	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	H	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	COOR ⁵	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	COOR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	COR ⁵	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	COR ⁵	COR ⁶

【 0 0 4 6 】

【表3】

10

20

30

40

R ¹	R ²	位	R ³	R ⁴
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	CN	COR ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	パラ	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	オルト	CN	CONR ⁵ R ⁶
C ₁ -C ₁₂ -アルキル	C ₁ -C ₁₂ -アルキル	メタ	CN	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	H	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	H	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	H	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	H	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	H	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	H	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	COOR ⁵	COOR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	COOR ⁵	COOR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	COOR ⁵	COOR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	COOR ⁵	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	COOR ⁵	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	COOR ⁵	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶

【0047】

【表4】

10

20

30

40

R ¹	R ²	位	R ³	R ⁴
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CN	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CN	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CN	COR ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	パラ	CN	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	オルト	CN	CONR ⁵ R ⁶
カルボキシレート	カルボキシレート	メタ	CN	CONR ⁵ R ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	H	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	H	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	H	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	H	CONR ⁵ R ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	H	CONR ⁵ R ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	H	CONR ⁵ R ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	COOR ⁵	COOR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	COOR ⁵	COOR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	COOR ⁵	COOR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	COOR ⁵	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	COOR ⁵	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	COOR ⁵	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	COR ⁵	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	COR ⁵	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	COR ⁵	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	CN	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	CN	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	CN	COR ⁶
スルホネート	スルホネート	パラ	CN	CONR ⁵ R ⁶
スルホネート	スルホネート	オルト	CN	CONR ⁵ R ⁶
スルホネート	スルホネート	メタ	CN	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	H	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	H	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	H	COR ⁶

【0048】

【表5】

R ¹	R ²	位	R ³	R ⁴
アンモニウム	アンモニウム	パラ	H	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	H	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	H	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	COOR ⁵	COOR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	COOR ⁵	COOR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	COOR ⁵	COOR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	COOR ⁵	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	COOR ⁵	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	COOR ⁵	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	COR ⁵	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	COR ⁵	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	COR ⁵	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COOR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	CONR ⁵ R ⁶	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	CONR ⁵ R ⁶	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	CN	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	CN	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	CN	COR ⁶
アンモニウム	アンモニウム	パラ	CN	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	オルト	CN	CONR ⁵ R ⁶
アンモニウム	アンモニウム	メタ	CN	CONR ⁵ R ⁶

10

20

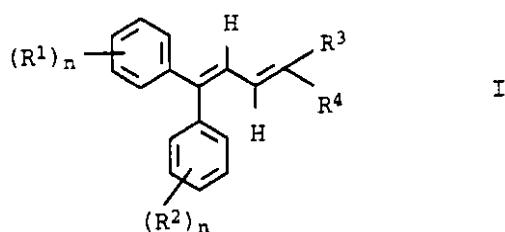
30

【0049】

本発明は、式I

【0050】

【化8】



40

【0051】

[式中、ジエン系は、Z , Z ; Z , E ; E , Z 又は E , E 配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁～C₂₀ - アルキル、C₂～C₁₀ - アルケニル、C₃～C₁₀ - シクロアルキル、C₃～C₁₀ - シクロアルケニル、C₁～C₁₂ - アルコキシ、C₁～C₂₀ - アルコキシカルボニル、C₁～C₁₂ - アルキルアミノ、C₁～C₁₂ - ジアルキルアミノ、アリール、ヘタリール、水中での溶解性を付与し

50

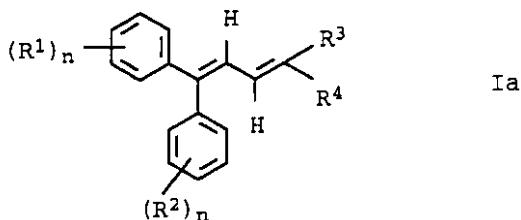
、カルボキシレート、スルホネート又はアンモニウム基から成る群から選択される非置換又は置換の置換基；R³は、水素、COOR⁵、COR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、COR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]o-R⁷、C₁~C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-PO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]o-R⁷、C₁~C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-PO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-Z-、-CH₂-CH₂-Z-、-CH(CH₃)-CH₂-Z-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Z-、-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-Z-；Aは、Cl、Br、I、SO₄R⁹；Yは、水素、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺；Zは、O、NH；R⁷及びR⁸は、水素、C₁~C₆-アルキル、C₂~C₆-アルケニル、C₁~C₆-アシリル；R⁹は、水素、C₁~C₆-アルキル、C₂~C₆-アルケニル；nは、1~3；oは、1~150]の4,4-ジアリールブタジエンにも関する。 10

【0052】

式 I a

【0053】

【化9】



20

【0054】

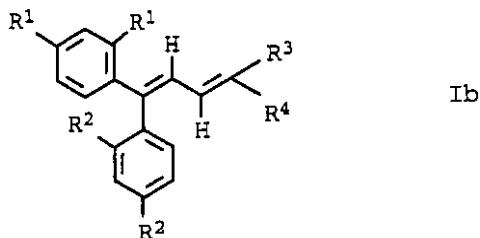
[式中、ジエン系は、Z, Z; Z, E; E, Z又はE, E配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁~C₈-アルキル、C₁~C₈-アルコキシ、水中での溶解性を付与し、カルボキシレート、スルホネート又はアンモニウム基から成る群から選択される置換基；R³は、COOR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]o-R⁷、C₁~C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]o-R⁷、C₁~C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁~C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-CH₂-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-；Aは、Cl、Br、I、SO₄R⁹；Yは、水素、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺；R⁷からR⁹は、水素、C₁~C₃-アルキル；nは、1~3；oは、1~50]の4,4-ジアリールブタジエンが有利である。 30

【0055】

式 I b

【0056】

【化10】 40



【0057】

50

[式中、ジエン系は、Z, Z ; Z, E ; E, Z又はE, E配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁～C₈-アルキル、C₁～C₈-アルコキシ；R³は、COOR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-；Aは、Cl、Br、I、SO₄R⁹；Yは、水素、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺；R⁷からR⁹は、水素、C₁～C₃-アルキル；oは、1～50]の4,4-ジアリールブタジエンが特に有利である。]

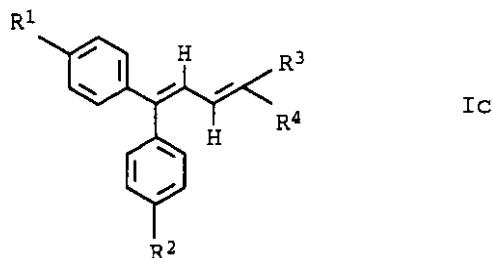
10

【0058】

式 I c

【0059】

【化11】



20

【0060】

[式中、ジエン系は、Z, Z ; Z, E ; E, Z又はE, E配置又はその混合物を有し、変数は、相互に無関係に下記のものを表わす：R¹及びR²は、水素、C₁～C₈-アルキル、C₁～C₈-アルコキシ；R³は、COOR⁵、CONR⁵R⁶、CN；R⁴は、COOR⁶、CONR⁵R⁶；R⁵は、水素、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；R⁶は、[X]o-R⁷、C₁～C₆-アルキレン-SO₃Y、C₁～C₆-アルキレン-N(R⁸)₃⁺A⁻；Xは、-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-；Aは、Cl、Br、I、SO₄R⁹；Yは、水素、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Li⁺、Al³⁺、N(R⁸)₄⁺；R⁷からR⁹は、水素、C₁～C₃-アルキル；oは、1～50]の4,4-ジアリールブタジエンが極めて有利である。]

30

【0061】

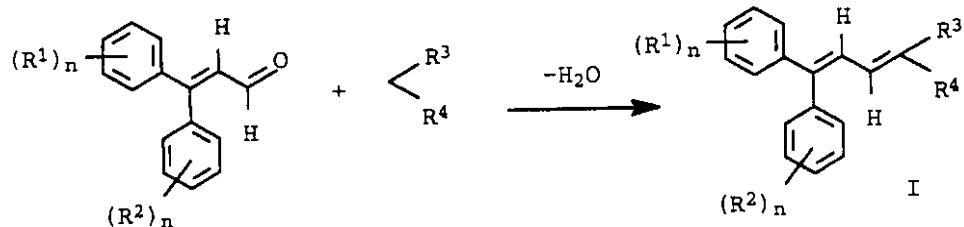
化合物Iの置換基R¹からR⁹の更に正確な定義及びIaからIcの有利な代表例は、既に最初に記載した化合物Iの記載に相応する。

【0062】

本発明により使用される式Iの化合物は、反応式

【0063】

【化12】



40

【0064】

50

[式中、R¹からR⁴は請求項1に記載したものを表わす]の縮合により製造することができる。

【0065】

前記縮合は、塩基又は酸により接触することができる。好適な触媒は下記である：第三アミン、例えばピリジン、モルホリン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン；第二アミン、例えばピペリジン、ジメチルアミン、ジエチルアミン；NH₃、NaNH₂、KNH₂、NH₄OAc；塩基性アルミナ、塩基性イオン交換体；Na₂CO₃、K₂CO₃；酸性触媒、例えば冰酢酸、蟻酸、プロピオン酸；HCl、H₂SO₄、HNO₃；酸性イオン交換体。

【0066】

触媒の量は通常は、使用されるアルデヒドの量の0.1～50モル%、有利には0.5～20モル%である。

【0067】

有利に使用される温度は20～150、特に30～100、特に有利には40～80である。圧力に関する特別な条件はなく、反応は通常大気の圧力下で行われる。

【0068】

使用することのできる溶剤は、アルコール、例えばメタノール、エタノール又はイソブロパノール；芳香族化合物、例えばトルエン又はキシレン；炭化水素、例えばヘプタン又はヘキサン；塩素化炭化水素、例えばクロロホルム又はジクロルメタン；ミグリロール、テトラヒドロフランである。しかし反応を溶剤なしに行うこともできる。

【0069】

メチル又はエチルエステル、例えば第2表中の化合物1から出発して、塩基性触媒の存在でエステル交換反応により長鎖のエステルを製造することもできる。

【0070】

エステル交換用に好適な触媒は下記である：塩基性アルカリ金属及びアルカリ土類金属塩、有利には出発物質中にも生成物中にも可溶性でなく、反応終了後に容易に除去することができるようなもの、特に有利には炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は炭酸カルシウム又は炭酸水素ナトリウム；アルカリ土類金属酸化物、有利には酸化カルシウム又は酸化マグネシウム及び塩基性沸石。

【0071】

触媒の量は、通常使用されるエステルの量の1～80モル%、有利には5～50モル%である。

【0072】

使用されるアルコールの量は、使用される出発エステル、例えば第2表の化合物1の量の少なくとも当モル量であるべきである。有利にはアルコールの200～500モル%の量を使用する。

【0073】

生成したメタノール又はエタノールを蒸留により除去する。

【0074】

有利に使用される温度は50～250、特に60～150である。圧力に関する特別な条件はなく、反応は通常、大気の圧力下で行われる。

【0075】

使用することのできる溶剤は、不活性の高沸点化合物、例えばキシレンであるが、トルエン又は使用されるアルコールと液体、短鎖アルカン、例えばヘキサン及びヘプタンの混合物もある。使用されるアルコール中で溶剤を全く使用しないのが有利である。

【0076】

エステル交換は、バッチ法で行うこともできるし、連続的に行うこともできる。連続的方法では反応成分を有利には不溶性塩基の固定床上を通過させる。

【0077】

R³ R⁴の場合には、本発明による式Iの化合物は、通常種々の幾何学的イソマーの形で

10

20

30

40

50

、即ちZ，Z；Z，E；E，Z及び／又はE，E配置を有するジエン系を有する形であつてよい。有利な化粧用サンスクリーンは、全-E及び／又は全-Zイソマー、特に有利には全-Eイソマーである。

【0078】

$R^3=R^4$ の場合には、C-3及びC-4間のC-C結合（ジアリール系に隣接している）は、E及び／又はZ配置、有利にはZ配置を有してよい。

【0079】

本発明は、化粧品及び製剤にも関し、これはUV-A及びUV-B領域で吸収し、自体化粧品及び製剤用にサンスクリーンとして公知である化合物と一緒に、化粧品及び製剤の全量に対して式Iの化合物1種以上0.1～10重量%、有利には1～7重量%から成り、
その際、式Iの化合物は通常UV-B吸収化合物より少ない量で使用される。
10

【0080】

サンスクリーン含有化粧品及び製剤は、通常少なくとも1相の油相を含有するキャリアを基礎とする。しかし水性の基剤のみを有する製剤も、親水性置換基を有する化合物の使用に際して可能である。従って油、水中油及び油中水エマルジョン、クリーム及び軟膏、保護口紅組成物又は無油性ジェルも好適である。

【0081】

従ってこのようなサンスクリーン製品は、液体、軟膏又は固体形、例えば油中水クリーム、水中油クリーム及びローション、エーロゾルフォームクリーム、ジェル、オイル、ワックスペンシル、パウダー、スプレー又はアルコール性-水性ローションであつてよい。
20

【0082】

本発明による式Iの化合物は、有利には前記サンスクリーンを製造するために水相又はアルコール-水相中に混合することができる。

【0083】

慣用の化粧オイル成分の例は、パラフィン油、ステアリン酸グリセリル、ミリスチン酸イソプロピル、アジピン酸ジイソプロピル、セチルステアリール2-エチルヘキサノエート、水素化ポリイソブテン、ワセリン、カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド、マイクロワックス、ラノリン及びステアリン酸である。

【0084】

添加物として好適である慣用の化粧補助物質は、例えば共乳化剤、脂肪及びワックス、安定剤、増粘剤、生物起源の作用物質、皮膜形成剤、香料、染料、パール剤、保存剤、顔料、電解質（例えば硫酸マグネシウム）及びpH調整剤である。好適で有利な共乳化剤は、
公知のW/O並びにO/W乳化剤、例えばポリグリセロールエステル、ソルビタンエステル又は部分的にエステル化されたグリセリドである。脂肪の代表例は、グリセリドである
；挙げられるワックスは、特に蜜蠍、パラフィン蠍又はマイクロワックス（親水性ワックスと組み合わせて）である。使用することができる安定化剤は、脂肪酸の金属塩、例えば
ステアリン酸マグネシウム、アルミニウム及び／又は亜鉛である。好適な増粘剤の例は、架橋したポリアクリル酸及びその誘導体、多糖類、特にキサンゴム、グアールガム、寒天、アルギン酸塩及びメチル纖維素、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース、脂肪族アルコール、モノグリセリド及び脂肪酸、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンである。生物起源の作用物質の例は、植物抽出物、蛋白質加水分解物及びビタミン複合体である。使用される皮膜形成剤の例は、ヒドロコロイド、例えばキトサン、微晶質キトサン又は四級化キトサン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン/酢酸ビニルコポリマー、アクリル酸系のポリマー、四級化セルロース誘導体及び類似化合物である。好適な保存剤の例は、ホルムアルデヒド溶液、p-ヒドロキシベンゾエート又はソルビン酸である。好適なパール剤の例は、グリコールジステアリン酸エステル、例えばエチレングリコールジステアレートであるが、脂肪酸及び脂肪酸モノグリコールエステルでもよい。使用することができる染料は、例えばフェアラークヒエミー（Verlag Chemie, Weinheim, 1984）出版のドイツ学術振興会の色料委員会の文献“化粧用染料（Kosmetische Farbstoffe）”
30
40
50

“t e l) ”に記載されているような、化粧目的用に好適で認められている物質である。これらの染料は通常混合物の全重量の0.001~0.1%の濃度で使用される。

【0085】

補助物質及び添加物の全含量は、1~80重量%、有利には6~40重量%であってよく、非水性含量(“active substance”)は組成物に対して20~80重量%、有利には30~70重量%であってよい。組成物は自体公知の方法で、例えばホット、コールド、ホット-ホット/コールド又はPIT乳化により製造することができる。これは純粹な機械工程であり、化学的反応は行われない。

【0086】

最後に、本発明により使用されるUVフィルターの組み合わせの完成系中で安定である限り、UV領域で吸収する、自体公知のその他の物質を使用することもできる。

10

【0087】

ヒトの表皮を保護する目的用に使用される化粧品及び製剤中のサンスクリーンは大抵、UV-B領域で、即ち280~320nmの領域でUV光線を吸収する化合物から成る。本発明により使用されるUV-A吸収剤の含量は、例えばUV-B-及びUV-A吸収物質の全重量の10~90%、有利には20~50%である。

【0088】

任意のUV-A及びUV-Bフィルター物質が本発明により使用される式Iの化合物と組み合わせて使用されるUVフィルター物質として好適である。挙げられる例は下記である：

20

【0089】

【表6】

第2表：

No.	物質	CAS No. (= 酸)
1	4-アミノ安息香酸	150-13-0
2	3-(4-トリメチルアンモニオ)ベンジリデンボルナン-2-オン メチルスルフェート	52793-97-2
3	3,3,5-トリメチルシクロヘキシルサリシレート (ホモサレート)	118-56-9
4	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (オキシベンゾン)	131-57-7
5	2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸及びその カリウム, ナトリウム及びトリエタノールアミン塩	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-フェニレンジメチル)ビス(7,7-ジメチル-2- オキソシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-メタンスルホン酸) 及びその塩	90457-82-2
7	ポリエトキシエチル 4-ビス(ポリエトキシ)アミノベンゾエート	113010-52-9
8	2-エチルヘキシル 4-ジメチルアミノベンゾエート	21245-02-3
9	2-エチルヘキシルサリシレート	118-60-5
10	イソアミル 4-メトキシシンナメート	71617-10-2
11	2-エチルヘキシル 4-メトキシシンナメート	5466-77-3
12	2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸 (スルイソベンゾン)及びナトリウム塩	4065-45-6
13	3-(4'-メチルベンジリデン)ボルナン-2-オン	36861-47-9
14	3-ベンジリデンボルナン-2-オン	15087-24-8
15	1-(4'-イソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン-1,3- ジオン	63260-25-9
16	4-イソプロピルベンジルサリシレート	94134-93-7
17	2,4,6-トリ(0-2-エチルヘキソキシカルボニル-アニリノ)- 1,3,5-トリアジン	88122-99-0
18	3-(4-イミダゾリル)アクリル酸及びそのエチルエステル	104-98-3
19	エチル2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート	5232-99-5
20	2-エチルヘキシル 2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート	6197-30-4
21	メンチル-0-アミノベンゾエート又は： 5-メチル-2-(1-メチルエチル)シクロヘキシル2-アミノベンゾ エート	134-09-8
22	グリセリール p-アミノベンゾエート又は： 4-アミノ安息香酸1-グリセリールエステル	136-44-7
23	2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (ジオキシ ベンゼン)	131-53-3
24	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4-メチルベンゾフェノン (メキ セノン)	1641-17-4
25	トリエタノールアミン サリシレート	2174-16-5

【0090】

【表7】

No.	物質	CAS No. (= 酸)
26	ジメトキシフェニルグリセラート又は: ナトリウム3,4-ジメトキシフェニルグリオキサレート	4732-70-1
27	3-(4'-スルホベンジリデン)ポルナン-2-オン及びその塩	56039-58-8
28	4-t-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	70356-09-1
29	2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン	131-55-5

【 0 0 9 1 】

10

最後に、超微粉顔料、例えば二酸化チタン及び酸化亜鉛も挙げられる。

【 0 0 9 2 】

ヒトの毛髪をUV線から保護するために、本発明による式Iのサンスクリーンをシャンプー、ローション、ジェル、ヘアースプレー、エーロゾルフォームクリーム又はエマルジョン中に濃度0.1~10重量%、有利には1~7重量%で混入することができる。特別な製剤を特に毛髪の洗浄、カラーリング及びスタイリング用に使用することができる。

【 0 0 9 3 】

この目的用に特に有利な式Iの化合物は、式中置換基R³及び/又はR⁴がカチオン基であるようなもの、例えば第3表中の化合物2である。

【 0 0 9 4 】

20

本発明により原則として使用される化合物は、原則として鋭い帯構造でUV-A線領域で特に高い吸収性を有する。これらは更に水性系又はアルコール-水性系中に容易に溶解性であり、従って化粧品の水相中に容易に配合することができる。化合物Iを使用して製造したエマルジョンは、特に高い安定性を示し、化合物I自体は高い光安定性を示し、Iを用いて製造した製剤は皮膚に対して心地よい感触を有する。

【 0 0 9 5 】

本発明による式Iの化合物のUV-フィルター作用は、化粧品及び製剤中の作用及び補助物質を安定化させるために使用することができる。

【 0 0 9 6 】

30

本発明は、医薬として使用するための式Iの化合物及び皮膚の炎症及びアレルギーの予防処置及び特定の種類の皮膚癌の予防用の製薬的組成物にも関し、これは、有効量の式Iの化合物少なくとも1種を作用物質として含有する。

【 0 0 9 7 】

本発明による製薬的組成物は、経口又は局所適用することができる。経口投与のためには、製薬的組成物は、特にトローチ剤、ゼラチンカプセル、コート錠剤、シロップ、溶液、エマルジョン又は懸濁液の形である。製薬的組成物は、例えば軟膏、クリーム、ジェル、スプレー、溶液又はローションとして局所適用される。

【 0 0 9 8 】

次に本発明を実施例につき詳説する。

【 0 0 9 9 】

40

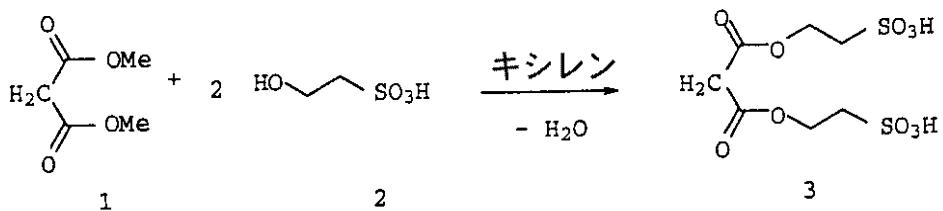
【 実施例 】

I . 製造

例1 :

【 0 1 0 0 】

【 化13 】



【0101】

10

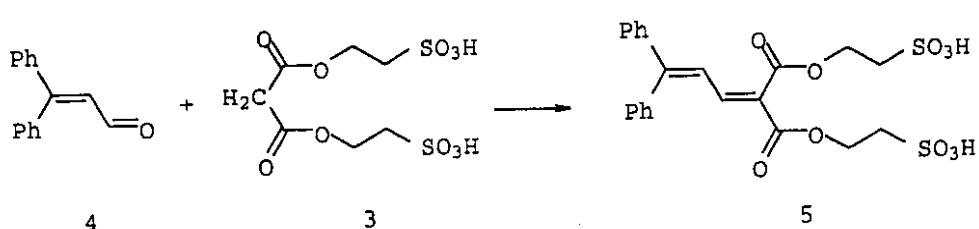
マロン酸ジメチル(1)0.1mlをキシレン中の2-ヒドロキシエチルスルホン酸(2)0.2mlと一緒に加熱した。反応水を連続的に共沸により除去した。反応水を全て除去した後、有機相を2NNaOHで洗浄し、所望の生成物(3)を、H₂SO₄で酸性にしてpH=2にすることによって水相から晶出させた。収率：理論値の75%。

【0102】

例2：

【0103】

【化14】



【0104】

20

例1からの化合物3 0.11モルをキシレン100ml中の-フェニルシンナムアルデヒド(4)0.1モルに加えた。ピペリジン0.01モルを添加した後、反応混合物を4時間還流した。次いで混合物を冷却し、2NNaOHで洗浄し、相分離後に水相をpH=2に調整し、その間に生成物(5)が析出した。収率：理論値の82%。純度：>98% (HPLC)。E¹₁=650、λ_{max}=336nm。

30

【0105】

第3表に記載の化合物を例2と同様にして製造した。

【0106】

【表8】

第3表：

No.		E^1_1	λ_{\max}
1		680	354
2		450	330
3		600	335

【0107】

第4表及び第5表の化合物を例2又は一般項に記載したようにして製造することができる

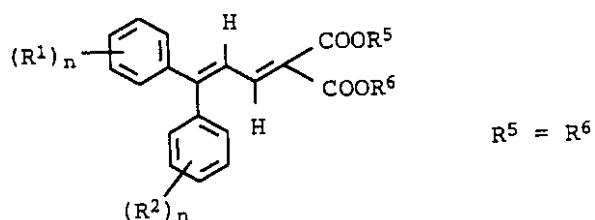
。

【0108】

【表9】

30

第4表：



No.	$R^5 = R^6$	R^1	R^2	n	位
1)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	H	H	1	-
2)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	H	H	1	-
3)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
4)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
5)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
6)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
7)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
8)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
9)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
10)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
11)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
12)	$-(CH_2)_2-SO_3Na$	COONa	COONa	1	パラ
13)	$-(CH_2)_3-SO_3Na$	COONa	COONa	1	パラ
14)	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	COONa	COONa	1	パラ

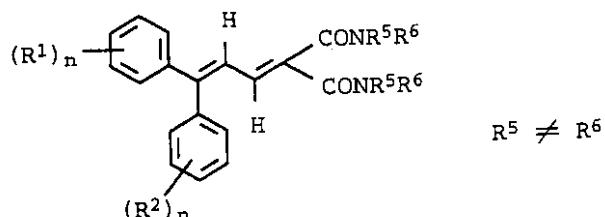
10

20

【0109】

【表10】

第5表：



No.	R^5	R^6	R^1	R^2	n	位
1)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	H	H	1	-
2)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	H	H	1	-
3)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	H	H	1	-
4)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	H	H	1	-
5)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
6)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
7)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
8)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	CH ₃	CH ₃	1	パラ
9)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
10)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
11)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
12)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	CH ₃ O	CH ₃ O	1	パラ
13)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
14)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
15)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
16)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	SO ₃ Na	SO ₃ Na	1	パラ
17)	H	$-(CH_2)_3-N(CH_3)_3^+ Cl^-$	COONa	COONa	1	パラ
18)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_3-CH_3$	COONa	COONa	1	パラ
19)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_4-CH_3$	COONa	COONa	1	パラ
20)	H	$[-(CH_2)_2-O-]_5-CH_3$	COONa	COONa	1	パラ

【0110】

例4

光安定性測定の標準法 (Suntest)

試験すべきサンスクリーンのアルコール・水性溶液 5重量%を、エッペンドルフピペット ($20\mu l$) を用いて、小さなガラス板上の粉碎加工した区域に塗布する。アルコールの存在により、溶液は粗面化されたガラス表面上に不均一に分散している。塗布された量は、サンクリーム中の平均 SPFを得るために必要なサンスクリーン量に相応する。試験中4枚のガラス板を各々時間照射する。蒸発時間及び照射は各々30分間である。ガラス板を照射中にサンテスト装置の台に設置した水冷却システムにより若干冷却する。照射中のサンテスト装置内部の温度は40である。試料を照射した後、エタノールで洗浄して暗色の内容50mlのメスフラスコ中へ入れ、光度計を用いて測定する。盲験試料を同様にガラス板に塗布し、室温で30分間蒸発させる。その他の試料と同様に、エタノールで洗浄し、希釈して100mlにし、測定する。

【0111】

【化15】

10

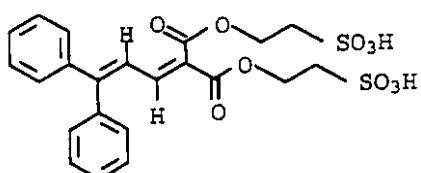
20

30

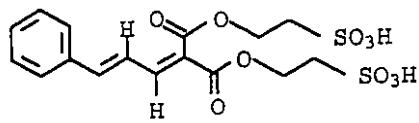
40

光安定性比較試験：

1.



光安定性：98%



光安定性：< 30%

10

【0112】

化粧目的用のエマルジョンを製造するための一般方法

油溶性成分を全て攪拌容器中で85℃に加熱する。全成分が溶融するか又は液体相として存在する場合には、水相（溶解しない状態で、本発明による式Iの4,4-ジアリールブタジエンから成る）は、或いはその塩の形で、均質化により混入する。エマルジョンを攪拌しながら約40℃に冷却し、香料を添加し、均質化し、次いで連続的に攪拌しながら25℃に冷却する。

製造

20

例5**リップケア組成物****質量含量（重量%）**

ユーセリナム アンヒドリカム	全量100	
グリセリン	10.00	
二酸化チタン	10.00	
例2からの化合物	5.00	10
オクチルメトキシシンナメート	8.00	
酸化亜鉛	5.00	
ヒマシ油	4.00	
ペンタエリスリチルステアレート／カブレー／カブリレート／アジペート	4.00	
ステアリン酸グリセリルSE	3.00	
蜜蠟	2.00	20
マイクロワックス	2.00	
クオーターニウム-18ベントナイト	2.00	
PEG-45／ドデシルグリコールコポリマー	1.50	

例6**リップケア組成物****質量含量（重量%）**

ユーセリナム アンヒドリカム	全量100	30
グリセリン	10.00	
二酸化チタン	10.00	
第3表の化合物1	5.00	
オクチルメトキシシンナメート	8.00	
酸化亜鉛	5.00	
ヒマシ油	4.00	
ペンタエリスリチルステアレート／カブレー／カブリレート／アジペート	4.00	40

ステアリン酸グリセリルSE	3.00
蜜蠟	2.00
マイクロワックス	2.00
クオーター二ウム-18ベントナイト	2.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	1.50

例 7

ミクロ顔料を有するサンプロッカー組成物

10

質量含量(重量%)

水	全量 100
オクチルメトキシンナメート	10.00
PEG-7水素化ヒマシ油	6.00
二酸化チタン	6.00
例 2 からの化合物	5.00
鉛油	5.00
イソアミルp-メトキシンナメート	5.00
プロピレングリコール	5.00
ホホバ油	3.00
4-メチルベンジリデンカンファー	3.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	2.00
ジメチコン	1.00
PEG-40水素化ヒマシ油	0.50
トコフェリールアセテート	0.50
フェノキシエタノール	0.50
EDTA	0.20

例 8

ミクロ顔料を有するサンプロッcker組成物

30

質量含量(重量%)

水	全量 100
オクチルメトキシンナメート	10.00
PEG-7水素化ヒマシ油	6.00
二酸化チタン	6.00
第3表の化合物 1	5.00
鉛油	5.00
イソアミルp-メトキシンナメート	5.00
プロピレングリコール	5.00
ホホバ油	3.00
4-メチルベンジリデンカンファー	3.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	2.00
ジメチコン	1.00
PEG-40水素化ヒマシ油	0.50
トコフェリールアセテート	0.50
フェノキシエタノール	0.50
EDTA	0.20

例 9

無油性ジェル

質量含量(重量%)

水	全量 100
---	--------

50

オクチルメトキシンナメート	8 . 0 0	
二酸化チタン	7 . 0 0	
例 2 からの化合物	5 . 0 0	
グリセロール	5 . 0 0	
P E G - 2 5 P A B A	5 . 0 0	
4 - メチルベンジリデンカンファー	1 . 0 0	
アクリレート C ₁₀ ~ C ₃₀ アルキルアクリレート架橋ポリマー	0 . 4 0	
イミダゾリジニル尿素	0 . 3 0	
ヒドロキシエチルセルロース	0 . 2 5	
ナトリウムメチルパラベン	0 . 2 5	10
ニナトリウム E D T A	0 . 2 0	
香料	0 . 1 5	
ナトリウムプロピルパラベン	0 . 1 5	
水酸化ナトリウム	0 . 1 0	
例 1 0		
無油性ジェル		
質量含量 (重量%)		
水	全量 1 0 0	
オクチルメトキシンナメート	8 . 0 0	
二酸化チタン	7 . 0 0	20
第 3 表の化合物 1	5 . 0 0	
グリロール	5 . 0 0	
P E G - 2 5 P A B A	5 . 0 0	
4 - メチルベンジリデンカンファー	1 . 0 0	
アクリレート C ₁₀ ~ C ₃₀ アルキルアクリレート架橋ポリマー	0 . 4 0	
イミダゾリジニル尿素	0 . 3 0	
ヒドロキシエチルセルロース	0 . 2 5	
ナトリウムメチルパラベン	0 . 2 5	
ニナトリウム E D T A	0 . 2 0	
香料	0 . 1 5	30
ナトリウムプロピルパラベン	0 . 1 5	
水酸化ナトリウム	0 . 1 0	
例 1 1		
サンクリーム (S P F 2 0)		
質量含量 (重量%)		
水	全量 1 0 0	
オクチルメトキシンナメート	8 . 0 0	
二酸化チタン	8 . 0 0	
P E G - 7 水素化ヒマシ油	6 . 0 0	
例 2 からの化合物	5 . 0 0	40
鉛油	6 . 0 0	
酸化亜鉛	5 . 0 0	
イソプロピルパルミテート	5 . 0 0	
イミダゾリジニル尿素	5 . 0 0	
ホホバ油	3 . 0 0	
P E G - 4 5 / ドデシルグリコールコポリマー	2 . 0 0	
4 - メチルベンジリデンカンファー	1 . 0 0	
ステアリン酸マグネシウム	0 . 6 0	
酢酸トコフェリール	0 . 5 0	
メチルパラベン	0 . 2 5	50

ニナトリウム E D T A	0 . 2 0	
プロピルパラベン	0 . 1 5	
例 1 2		
サンクリーム (S P F 2 0)		
質量含量 (重量 %)		
水	全量 1 0 0	
オクチルメトキシンナメート	8 . 0 0	
二酸化チタン	8 . 0 0	
P E G - 7 水素化ヒマシ油	6 . 0 0	
第 3 表の化合物 1	5 . 0 0	10
鉛油	6 . 0 0	
酸化亜鉛	5 . 0 0	
イソプロピルパルミテート	5 . 0 0	
イミダゾリジニル尿素	5 . 0 0	
ホホバ油	3 . 0 0	
P E G - 4 5 / ドデシルグリコールコポリマー	2 . 0 0	
4 - メチルベンジリデンカンファー	1 . 0 0	
ステアリン酸マグネシウム	0 . 6 0	
酢酸トコフェリール	0 . 5 0	
メチルパラベン	0 . 2 5	20
ニナトリウム E D T A	0 . 2 0	
プロピルパラベン	0 . 1 5	
例 1 3		
耐水性サンクリーム		
質量含量 (重量 %)		
水	全量 1 0 0	
オクチルメトキシンナメート	8 . 0 0	
P E G - 7 水素化ヒマシ油	5 . 0 0	
プロピレングリコール	5 . 0 0	
イソプロピルパルミテート	4 . 0 0	30
カプリリック / カプリックトリグリセリド	4 . 0 0	
例 2 からの化合物	5 . 0 0	
グリセロール	4 . 0 0	
ホホバ油	3 . 0 0	
4 - メチルベンジリデンカンファー	2 . 0 0	
二酸化チタン	2 . 0 0	
P E G - 4 5 / ドデシルグリコールコポリマー	1 . 5 0	
ジメチコン	1 . 5 0	
硫酸マグネシウム	0 . 7 0	
ステアリン酸マグネシウム	0 . 5 0	40
香料	0 . 1 5	
例 1 4		
耐水性サンクリーム		
質量含量 (重量 %)		
水	全量 1 0 0	
オクチルメトキシンナメート	8 . 0 0	
P E G - 7 水素化ヒマシ油	5 . 0 0	
プロピレングリコール	5 . 0 0	
イソプロピルパルミテート	4 . 0 0	
カプリリック / カプリックトリグリセリド	4 . 0 0	50

第3表の化合物1	5 . 0 0	
グリセロール	4 . 0 0	
ホホバ油	3 . 0 0	
4 - メチルベンジリデンカンファー	2 . 0 0	
二酸化チタン	2 . 0 0	
PEG - 45 / ドデシルグリコールコポリマー	1 . 5 0	
ジメチコン	1 . 5 0	
硫酸マグネシウム	0 . 7 0	
ステアリン酸マグネシウム	0 . 5 0	
香料	0 . 1 5	10
例15		
サンミルク (SPF 6)		
質量含量(重量%)		
水	全量 1 0 0	
鉱油	1 0 . 0 0	
PEG - 7 水素化ヒマシ油	6 . 0 0	
イソプロピルパルミテート	5 . 0 0	
オクチルメトキシンナメート	3 . 5 0	
例2からの化合物	5 . 0 0	
カプリリック / カプリックトリグリセリド	3 . 0 0	20
ホホバ油	3 . 0 0	
PEG - 45 / ドデシルグリコールコポリマー	2 . 0 0	
硫酸マグネシウム	0 . 7 0	
ステアリン酸マグネシウム	0 . 6 0	
トコフェリルアセテート	0 . 5 0	
グリセロール	0 . 3 0	
メチルパラベン	0 . 2 5	
プロピルパラベン	0 . 1 5	
トコフェロール	0 . 0 5	
例16		30
サンミルク (SPF 6)		
質量含量(重量%)		
水	全量 1 0 0	
鉱油	1 0 . 0 0	
PEG - 7 水素化ヒマシ油	6 . 0 0	
イソプロピルパルミテート	5 . 0 0	
オクチルメトキシンナメート	3 . 5 0	
第3表の化合物1	5 . 0 0	
カプリリック / カプリックトリグリセリド	3 . 0 0	
ホホバ油	3 . 0 0	40
PEG - 45 / ドデシルグリコールコポリマー	2 . 0 0	
硫酸マグネシウム	0 . 7 0	
ステアリン酸マグネシウム	0 . 6 0	
酢酸トコフェリール	0 . 5 0	
グリセロール	0 . 3 0	
メチルパラベン	0 . 2 5	
プロピルパラベン	0 . 1 5	
トコフェロール	0 . 0 5	

フロントページの続き

(51)Int.CI.		F I
A 6 1 K	8/42 (2006.01)	A 6 1 K 8/42
A 6 1 K	8/46 (2006.01)	A 6 1 K 8/46
A 6 1 Q	17/04 (2006.01)	A 6 1 Q 17/04
A 6 1 Q	5/00 (2006.01)	A 6 1 Q 5/00

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・AINZEL

(72)発明者 トルステン ハーベック

ドイツ連邦共和国 メッケンハイム グロースガッセ 24ツェー

(72)発明者 ホルスト ヴェステンフェルダー

ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ミュラー-トゥールガウ-ヴェーク 6

(72)発明者 トーマス ヴュンシュ

ドイツ連邦共和国 シュパイア フランツ-バークラー-ヴェーク 3

審査官 早乙女 智美

(56)参考文献 米国特許第04950467(US,A)

特表平05-504572(JP,A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

A61K 31/216

A61K 8/37

A61K 8/42

A61K 8/46

A61K 31/165

A61K 31/277

A61P 17/16

A61Q 5/00

A61Q 17/04

REGISTRY(STN)

CAplus(STN)