

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
A61K 7/42

(11) 공개번호 특2002 - 0007342
(43) 공개일자 2002년01월26일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7012201
(22) 출원일자 2001년09월25일
 번역문 제출일자 2001년09월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/15192
(86) 국제출원출원일자 1999년07월06일

(87) 국제공개번호 WO 2000/57850
(87) 국제공개일자 2000년10월05일

(81) 지정국

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

(30) 우선권주장 09/276,051 1999년03월25일 미국(US)

(71) 출원인 하르만 라이머
미국 07608 뉴저지주 텔보로 노스 스트리트 100

(72) 발명자 본다크래그에이.
미국60187일리노이주위튼사우스프레이던트스트리트404
마리넬리피터제이.
미국60103일리노이주버틀렛타노악코트351
헤세포트인지이.
미국60565일리노이주네이퍼빌데니슨로드1815
트라이베디재그디시
미국60517일리노이주우드리지밴타지스트리트2049
웬트워스개리
미국60604일리노이주시카고노스웨인애비뉴5540

심사청구 : 없음

(54) 디벤조일메탄 유도체, 예를 들면 PARSOL(R) 1789 및 나프탈렌 디카르복시산 광안정제의 디에스테르 또는 폴리에스테르 및 자외선 차단 지수(SPF)의 증강제를 함유하는 광안정성 햇빛 차단제 조성물

요약

본 발명은 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄(PARSOL(R) 1789)과 같은 UV - A 디벤조일메탄 유도체 및 디벤조일 메탄 유도체에 대한 안정화제를 함유하는 햇빛 차단제 조성물에 관한 것으로서, 상기 안정화제는 하기 화학식 (I) 또는 화학식(II) 또는 이들의 혼합물을 갖는다:



상기 식에서, 각각의 R¹은 동일하거나 상이하고, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 알킬기; 구조식 HO - R² - OH를 가지는 디올; 및 구조식 HO - R³ - (-O - R² -)_m - OH를 가지는 폴리디올 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며, R² 및 R³는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형의 알킬렌기이고, m 및 n은 각각 1 내지 약 100의 범위이다. 화학식(I) 또는 화학식(II)의 이러한 디에스테르 및 폴리에스테르는 이들을 보다 효과적이게 하는 디벤조일메탄 유도체 UV - A 필터 화합물을 안정화하는 데 있어 매우 효과적이고 장시간 동안 유효하다.

대표도

도 1

색인어

햇빛 차단제 조성물, 디벤조일메탄, 디에스테르, 폴리에스테르, 안정화제

명세서

기술분야

본 발명은 UV 복사선 손상으로부터 피부를 보호하기 위하여 인간의 피부에 국부적으로 적용하기 위한 광범위한(UV - A/UV - B) 안정된 광안정성(photostable) 햇빛 차단제(sunscreen) 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 디벤조일메탄 유도체, 특히 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄(아보벤존 또는 PARSOL(R) 1789)의 광안정화에 매우 효과적인 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및/또는 폴리에스테르의 용도에 관한 것이다. 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및 폴리에스테르는 PARSOL(R) 1789를 광안정화시키고 자외선 차단 지수(SPF)를 개선시킴으로써 UV를 흡수하는 활성 성분을 동일한 수준 또는 보다 높은 수준으로 함유하는 현재 시판중인 햇빛 차단제에 비해 보다 효과적인 햇빛 차단제 조성물을 제공한다. 이러한 개선된 성능은 상기 조성물이 장시간에 걸쳐 유효한 수준을 유지하고, 이로 인해 피부에 자주 적용할 필요가 없음을 의미한다. 디벤조일메탄 유도체 UV - A 햇빛 차단제, 예를 들면 PARSOL(R) 1789의 안정화를 유지함과 동시에, SPF가 적어도 2, 바람직하게는 적어도 8으로 높이기 위하여 옥틸 메톡시신나메이트(UV - B), 벤조페논 3(UV - A/UV - B) (a/k/a 옥시벤존), 옥틸 살리실레이트(UV - B), 옥틸 트리아존(UV - B), 페닐벤조이미다졸 설폰산(UV - B), 메틸벤질리덴 캄포르(UV - A/UV - B) 또는 옥토크릴렌(UV - A/UV - B)과 같은 그 밖의 햇빛 차단제가 포함될 수 있다.

배경기술

약 280 nm 또는 290 nm 내지 320 nm(UV - B)의 파장을 가지는 자외선은 인간의 피부에 유해하고, 양호한 일광 탠닝의 형성 시 해로운 화상(burn)을 초래한다. UV - A 복사선은 피부의 탠닝을 일으키는 반면, 특히 매우 밝은 색상의 민감성 피부를 손상시킴으로써 피부의 탄력 저하 및 주름을 초래할 수 있다.

따라서, 햇빛 차단제 조성물은 인간의 피부가 손상되지 않도록 약 280 nm 내지 약 400 nm 전 범위 이내의 대부분의 일광을 차단하는 UV - A 및 UV - B 필터 모두를 포함해야 한다.

햇빛 차단제 조성물 내에 상업적으로 가장 널리 사용되는 UV - B 필터는 핵심 장쇄 골격의 2번 위치로부터 연장된 에틸라디칼을 가지는, 통상 옥틸 메톡시신나메이트 또는 PARSOL^(R) MCX라 일컬어지는 2 - 에틸핵심 파라메톡시신나메이트와 같은 파라메톡시신나산 에스테르; 옥시벤존; 및 옥틸 살리실레이트이다.

통상의 햇빛 차단제 조성물 내에 가장 보편적으로 사용되는 UV - A 필터는 디벤조일메탄 유도체, 특히 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄(PARSOL^(R) 1789) 및 4 - 이소프로필 디벤조일메탄(EUSOLEX 8020)이다. UV - A 필터로서 제시되는 그 밖의 디벤조일메탄 유도체는 본 발명에 참고로 인용된 미국특허 제4,489,057호, 제4,387,089호, 제4,562,067호 및 제5,670,140호에 기재되어 있다. 상기에 기재된 가장 보편적으로 사용되는 UV - A 필터, 특히 PARSOL^(R) 1789와 같은 디벤조일메탄 유도체는 상기에 기재된 상업적으로 가장 많이 사용되는 UV - B 필터와 함께 또는 그 단독으로 사용되는 경우, 광화학적 안정성에 있어 손상을 입는 것으로 공지되어 있다. 따라서, PARSOL^(R) 1789는 2 - 에틸핵심 파라메톡시신나메이트(PARSOL^(R) MCX), 옥시벤존 및/또는 옥틸 살리실레이트와 같은 UV - B 필터와 함께 또는 그 단독으로 사용되는 경우에는 광화학적으로 덜 안정화되므로, 충분한 UV 복사선 차단을 위해서는 피부상에 코팅을 자주 반복해야 할 필요가 있다.

본 발명의 원리에 따르면, UV - A 디벤조일메탄 유도체, 특히 PARSOL^(R) 1789 및/또는 4 - 이소프로필 디벤조일메탄(EUSOLEX 8020)을 함유하는 화장품 햇빛 차단제 제형에 하나 이상의 화학식(I)의 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및/또는 폴리에스테르가 포함되면, 디벤조일메탄 유도체가 광화학적으로 안정화되어 옥시벤존 및/또는 옥틸 메톡시신나메이트(ESCALOL 567)와 같은 부가의 햇빛 차단제제를 함유하거나 함유하지 않는 디벤조일메탄 유도체 - 함유 햇빛 차단제 조성물이 UV - A 복사선의 차단에 있어 보다 효과적이게 되고; 상기 조성물이 장시간 동안 보다 많은 UV - A 복사선을 여과하게 되며; 이로 인해, UV - A 복사선에 대해 효과적인 피부 보호를 유지하는 동시에, 햇빛 차단제 제형을 피부에 자주 적용할 필요가 없어진다는 것이 밝혀졌다.

본 발명의 또 다른 중요한 장점에 따르면, 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및 폴리에스테르는 약 280 - 300 nm의 최대 손상 범위에서, 특히 도 9에 도시된 280 내지 295 nm 파장의 흡광도 피크에 걸친 UV 광선을 흡수함으로써 햇빛 차단제 조성물의 SPF를 추가 증대시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다.

옥틸 메톡시신나메이트, 옥틸 살리실레이트 및/또는 옥시벤존과 같은 UV - B 필터 화합물이 첨가되면, 화장품 햇빛 차단제 제형은 옥토크릴렌 및/또는 이산화티탄과 같은 일반적인 햇빛 차단제 첨가제의 함유 여부에 관계없이 UV - A 및 UV - B 범위의 UV 복사선에 대해 매우 효과적인 피부 보호기능을 유지할 수 있다. 상기 조성물은 이산화티탄과 같은 고형 첨가제 없이도 상당히 높은 SPF에 도달하게 되고, 그리 하여 완전한 피복 및 햇빛 차단제의 보호를 위한 지속적인 코팅으로 용이하게 적용할 수 있는 뛰어난 격조 높은 감촉을 제공한다. UV - A 대 UV - B 필터 화합물의 비율은 약 0.1:1 내지 약 3:1, 바람직하게는 약 0.1:1 내지 약 0.5:1, 가장 바람직하게는 약 0.3:1 내지 약 0.5:1의 범위이다. 본 발명의 바람직한 조성물은 TiO₂와 같은 고형의 차단 화합물 없이 극히 소량의 기타 UV - B 및 UV - A 필터를 PARSOL^(R) 1789에 첨가함으로써 현저하게 높은 SPF에 도달하며, 예를 들면 바람직한 한 조성물에서는 SPF 12 이상에 도달하고 바람직한 다른 조성물에서는 SPF 20 이상에 도달한다.

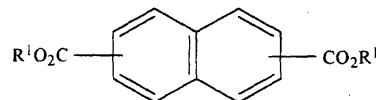
발명의 상세한 설명

요컨대, 본 발명은 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄(PARSOL^(R) 1789)과 같은 디벤조일메탄 유도체 UV - A 필터 화합물 및 디벤조일메탄 유도체를 광안정화시키는 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및/또는 폴리에스테르를 함유하는 햇빛 차단제 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 광안정화제는 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및 폴리에스테르이다. 상기 에스테르 및 폴리에스테르는 (a) 하기 구조식을 가지는 나프탈렌 디카르복시산과 (b) 구조식 $R^1 - OH$ 를 가지는 알콜 또는 구조식 $HO - R^2 - OH$ 를 가지는 디올 또는 구조식 $HO - R^3 - (-O - R^2 -)_m - OH$ 를 가지는 폴리글리콜 또는 이들의 혼합물의 반응 산물이며, 상기 식에서 R^1 은 1개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형의 알킬기이고, R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이하고, 각각 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌기이고, m 및 n은 각각 1 내지 약 100, 바람직하게는 1 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 2 내지 약 7이다:



본 발명의 디에스테르는 하기 구조식을 갖는다:



상기 식에서 R^1 은 상기에 정의된 바와 같다.

디벤조일메탄 유도체를 안정화시키는 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및 폴리에스테르는 하기 일반식(I)을 갖는다:



상기 식에서 R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이하고, 각각 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 알킬렌기이고, n은 1 내지 약 100, 바람직하게는 1 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 2 내지 약 7이다.

대안적으로, 본 발명의 광안정화 디에스테르 및 폴리에스테르는 알콜 또는 산으로 말단이 캡핑될 수 있다. 말단이 캡핑된 폴리에스테르는 하기 구조식(II)을 갖는다:



상기 식에서, R^1 및 R^2 와 n은 상기 구조식(I)에 관하여 정의된 바와 같고, 구조식(II)에서의 두 R^1 은 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명의 바람직한 디에스테르 및 폴리에스테르는 약 224 내지 약 4000, 더욱 바람직하게는 약 450 내지 약 1500의 중량평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 장점을 완전히 달성하기 위하여, 디에스테르 또는 폴리에스테르는 약 500 내지 약 1000의 중량평균 분자량을 갖는다.

나프탈렌 디카르복시산은 1,2 - 나프탈렌 디카르복시산; 1,3 - 나프탈렌 디카르복시산; 1,4 - 나프탈렌 디카르복시산; 1,5 - 나프탈렌 디카르복시산; 1,6 - 나프탈렌 디카르복시산; 1,7 - 나프탈렌 디카르복시산; 1,8 - 나프탈렌 디카르복시산; 2,3 - 나프탈렌 디카르복시산; 2,6 - 나프탈렌 디카르복시산; 2,7 - 나프탈렌 디카르복시산 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 바람직한 디카르복시산은 2,6 - 나프탈렌 디카르복시산, 1,5 - 나프탈렌 디카르복시산 및 1,8

- 나프탈렌 디카르복시산이다.

R¹ - OH 알콜은 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필 알콜, n - 부탄올, sec - 부탄올, 이소부틸 알콜, tert - 부틸 알콜, 아밀 알콜, 1 - 헥산올, 1 - 옥탄올, 1 - 데칸올, 이소데실 알콜, 1 - 운데칸올, 1 - 도데칸올, 1 - 트리데실 알콜, 1 - 테트라데칸올, 1 - 헥사데칸올, 1 - 옥타데칸올, 1 - 에이코손올, 1 - 데코손올, 2 - 에틸헥실 알콜, 2 - 부틸옥탄올, 2 - 부틸데칸올, 2 - 헥실데칸올, 2 - 옥틸데칸올, 2 - 헥실도데칸올, 2 - 옥틸도데칸올, 2 - 데실테트라데칸올 및 이들의 혼합물일 수 있다.

글리콜 또는 폴리글리콜은 예를 들면, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,2 - 프로판디올, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 메틸 프로판디올, 1,6 - 헥산디올, 1,3 - 부탄디올, 1,4 - 부탄디올, PEG - 4 내지 PEG - 100, PPG - 9 내지 PPG - 34, 펜틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸프로판디올, 1,4 - 사이클로헥산디메탄올, 2,2 - 디메틸 - 1,3 - 프로판디올, 2,2,4,4 - 테트라메틸 - 1,3 - 사이클로부탄디올 및 이들의 혼합물일 수 있다.

이들 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및 폴리에스테르는 그들을 더욱 효과적이게 하는 디벤조일메탄 유도체 UV - A 필터 화합물을 안정화하는 데 있어 매우 효과적이고; 장시간 동안 유효하며; 따라서, 효과적인 UV 복사선의 피부 차단을 유지하기 위하여 햇빛 차단제 조성물을 자주 재적용할 필요가 없음이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명의 한 양태는 광안정화제 화합물로서 하나 이상의 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 또는 폴리에스테르를 포함하는 안정된 햇빛 차단제 조성물을 제공하는 것이며, 이때 상기 나프탈렌 디카르복시산 디에스테르/폴리에스테르 광안정화제는 구조식(I) 및 (II)를 가지며, 디벤조일메탄 유도체 UV - A 필터, 특히 PARSOL^(R) 1789을 안정화시킬 수 있다.

본 발명의 다른 양태는 디벤조일메탄 유도체, 특히 PARSOL^(R) 1789에 대한 광화학적 안정화제 화합물, 및 디벤조일메탄 유도체를 안정화시킬 수 있고 디벤조일메탄 유도체를 함유하는 햇빛 차단제 조성물에 대해 달성 가능한 자외선 차단 지수(SPF)를 적어도 SPF 2, 특히 SPF 8 이상으로 증대시킬 수 있는 안정화제 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 양태는 옥토크릴렌 또는 메틸벤질리덴 캄포르와 같은 캄포르 유도체 또는 치환 디알킬벤잘말로네이트 또는 치환 디알킬말로네이트, 또는 TiO₂ 또는 아연 산화물과 같은 고형 차단제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 햇빛 차단제 조성물 첨가제 없이, 적어도 12의 SPF, 바람직하게는 적어도 20의 SPF를 가지는 안정된 햇빛 차단제 조성물을 제공하는 것이다. 그러나, 이들 햇빛 차단제 조성물 첨가제들은 유해한 효과가 없다면 본 발명의 조성물에 포함될 수 있음을 이해해야 한다.

본 발명의 또 다른 양태는 SPF 및 지속 기간에 있어 개선된, 디벤조일메탄 유도체 햇빛 차단제 화합물, 특히 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄 (PARSOL^(R) 1789)의 효과를 증대하는 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및/또는 폴리에스테르를 함유하는 안정된 햇빛 차단제 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 양태는 적어도 12의 SPF를 가지며 일광 UV 복사선(280 - 400 nm) 전 범위에 대한 실질적인 차단책을 제공하는, 4 내지 15 중량%의 나프탈렌 디카르복시산의 에스테르 및/또는 폴리에스테르를 포함하고, 옥시벤존 및 아보벤존(PARSOL^(R) 1789)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 7% 미만, 바람직하게는 6.1% 미만의 햇빛 차단제 조성물 첨가제를 함유하는 안정되고 광범위한 스펙트럼의 햇빛 차단제 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 양태는 번들거림이 전혀 없는 사후 느낌이 유지되는 동시에 유상의 에멀전화 및 증점에 사용하기 위한, 아크릴레이트/ C_{10-30} 알킬 아크릴레이트 블록 코폴리머, 예를 들면 PEMULEN TR-1 및 PEMULEN TR-2를 임의의 중량비, 보다 바람직하게는 TR-1 대 TR-2를 약 1:1 내지 3:1, 더욱 바람직하게는 약 1:1 내지 2:1의 중량비로 적어도 25 중량%, 바람직하게는 적어도 30 중량%의 혼합양을 함유하는 햇빛 차단제 조성물을 제공하는 것이다. 더욱 소수성인 PEMULEN TR-2는 PEMULEN TR-1의 C_{10-30} 알킬 아크릴레이트 대 아크릴레이트 몰비의 약 2배 몰비의 C_{10-30} 알킬 아크릴레이트 대 아크릴레이트를 포함한다.

1:1 내지 2:1의 TR-1:TR-2의 바람직한 중량비의 아크릴레이트/ C_{10-30} 알킬 아크릴레이트 가교폴리머는 조성물이 번들거림이 전혀 없는 사후 느낌 및 충분한 점성을 제공하는 동시에 조성물의 유상을 완전 에멀전화하여 기포 또는 공백 없이 피부 상에 스프레딩될 수 있도록 본 발명의 조성물을 에멀전화함으로써, 조성물의 햇빛 차단제 및 안정화제 화합물에 의해 제공되는 높은 SPF를 손상시키지 않고 피부의 완전 보호가 달성된다는 것이 밝혀졌다.

본 발명의 또 다른 양태는 약 4 내지 15 중량%의 나프탈렌 디카르복시산의 에스테르 및/또는 폴리에스테르를 포함하고, 5.1 중량% 미만, 바람직하게는 약 1 내지 3 중량% 미만의 PARSOL^(R) 1789 및 메톡시신나메이트, 옥시벤존, 옥틸 트리azon 및 옥틸 살리실레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 7 중량% 미만, 바람직하게는 약 6.1 중량% 이하의 햇빛 차단제 조성물 첨가제, 바람직하게는 2 중량% 이하의 옥틸 메톡시신나메이트 및 4 중량% 이하의 옥시벤존을 함유하는, 적어도 20의 SPF를 제공하는 보습(moisturizing) 햇빛 차단제 조성물을 제공하는 것이다.

상기에 제시된 본 발명의 양태와 장점 및 본 발명의 그 밖의 양태와 장점들은 도면과 함께 하기 바람직한 구현예의 상세한 설명을 통해 보다 명확해질 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 PARSOL^(R) 1789 또는 4-(1,1-디메틸에틸)-4'-메톡시디벤조일메탄의 광안정성을 본 발명의 나프탈렌 디카르복시산 에스테르 광안정화제의 농도 함수로서 나타낸 그래프.

도 2는 가변적인 파장의 자외선에 노출되는 경우의 1 중량%의 아보벤존을 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성(광불안정성) 또는 UV 흡광 용량(absorbance capability)을 나타낸 그래프.

도 3은 4 중량%의 본 발명의 나프탈렌 디카르복시산 폴리에스테르 중 하나로 안정화되는 경우의 1 중량%의 아보벤존을 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성 또는 UV 흡광 용량을 나타낸 그래프.

도 4는 8 중량%의 본 발명의 나프탈렌 디카르복시산 폴리에스테르 중 하나로 안정화되는 경우의 1 중량%의 아보벤존을 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성 또는 UV 흡광 용량을 나타낸 그래프.

도 5는 본 발명의 광안정화제 없이 3 중량%의 옥시벤존/1 중량%의 아보벤존을 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성을 나타낸 그래프.

도 6은 3 중량%의 옥시벤존/1 중량%의 아보벤존 및 8 중량%의 본 발명의 나프탈렌 디카르복시산 폴리에스테르 중 하나를 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성을 나타낸 그래프.

도 7은 1 중량%의 아보벤존 및 4 중량%의 옥토크릴렌 광안정화제를 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성을 나타낸 그래프.

도 8은 1 중량%의 아보벤존 및 본 발명의 나프탈렌 디카르복시산 에스테르의 올리고머(MW = ~1500)를 4 중량%로 함유하는 햇빛 차단제 조성물의 광안정성을 나타낸 그래프.

도 9는 테트라하이드로포란(THF) 내 17.5 ppm에서의 실시예 1의 나프탈렌 디카르복시산의 UV 흡광도를 나타낸 그래프.

실시예

본 발명의 햇빛 차단제 조성물은 약 0.5% 내지 약 5%, 바람직하게는 약 0.5% 내지 약 3%의 디벤조일메탄 유도체 U V - A 필터 화합물, 예를 들면 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄(PARSOL^(R) 1789) 및 디벤조일메탄 유도체를 위한 하나 이상의 나프탈렌 디카르복시산 광안정화제/가용화제의 디에스테르 및/또는 폴리에스테르를 약 1 중량% 내지 약 10 중량%로 포함하며, 상기 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 및/또는 폴리에스테르는 화학식(I) 또는 화학식(II)를 갖는다:



상기 식에서, 각각의 R^1 은 동일하거나 상이하고, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 알킬기 또는 구조식 $HO-R^2-OH$ 를 가지는 디올 또는 구조식 $HO-R^3-(O-R^2)_m-OH$ 를 가지는 폴리디올이며, R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형의 알킬렌기이고, m 및 n 은 각각 1 내지 약 100, 바람직하게는 1 내지 약 10, 더욱 바람직하게는 2 내지 약 7이다.

화학식(I) 및 화학식(II)의 화합물은 다른 용도로 공지되어 있는 것이다.

실시예 1 실시예 1

2 - 부틸옥탄올 터미네이터(terminator)를 가지는 2,6 - 나프탈렌 디카르복시산 및 트리프로필렌 글리콜 폴리에스테르의 광안정화 효과를 다음과 같이 측정하였다. 먼저, PARSOL^(R) 1789를 유상에 용해시키고 수상을 사전 혼합한 뒤, 이것을 수상에 첨가하여 오일을 에멀전화하는 일반적인 방식으로 1%의 PARSOL^(R) 1789를 함유하는 하기의 제형들을 조제하였다:

[표 1]

성분	제형 A(표준)	제형 B	제형 C	기능
핵심데실 벤조에이트 & 부틸옥틸 벤조에이트	7.50%	7.50%	7.50%	연화제, 용매
이소프로필 미리스테이트	5.00%	5.00%	1.00%	공용매
아보벤존	1.00%	1.00%	1.00%	UV - A 햇빛 차단제
미리스틸 미리스테이트	4.00%	0.00%	0.00%	구현제 (bodying agent)
2,6 - 나프탈렌 디카르복시산의폴리에스테르	0.00%	4.00%	8.00%	광안정화제
소르비탄 올레에이트	0.20%	0.20%	0.20%	입도 감소제
디메티콘 코폴리올	0.10%	0.10%	0.10%	윤활제
카르보머 (carbomer)	0.20%	0.20%	0.20%	증점제, 안정화제
아크릴레이트/C ₁₀₋₃₀ 알킬 아크릴레이트가교폴리머	0.25%	0.25%	0.25%	에멀전화제
탈이온수	Q.S.	Q.S.	Q.S.	용매, 담체
디소듐 EDTA	0.05%	0.05%	0.05%	킬레이트제
하이드록시프로필 - 메틸셀룰로오스	0.20%	0.20%	0.20%	필름 형성제
글리세린	4.00%	4.00%	4.00%	습윤제
부틸렌 글리콜	2.00%	2.00%	2.00%	습윤제, 용매
페녹시에탄올 & 파라벤	0.50%	0.50%	0.50%	방부제
트리에탄올아민	0.45%	0.45%	0.45%	중화제

PARSOL^(R) 1789의 광안정성은 5 cm²의 시험관내 피부 슬라이드 상에 측정된 양의 에멀전을 스프레딩한 뒤, 슬라이드에 일광 장치를 조사하여 측정하였다. 조사 전후 Labsphere UV Transmittance Analyzer를 사용해 UV - A 범위(315 - 380 nm) 내에서의 흡광도를 측정하고 그 결과를 비교하였다.

5 MED(minimal erythermal dose)으로 조사한 후, PARSOL^(R) 1789에 의한 UV - A 흡광도 손실은 PARSOL^(R) 1789만을 함유하는 제형과 비교하는 경우, PARSOL^(R) 1789를 4% 및 8%의 나프탈렌 디카르복시산 폴리머와 함께 함유하는 제형에서 현저하게 낮았다(도 2, 3 및 4 비교). 또한, UV - A 범위에서의 흡광도 손실은 도 1의 그래프에 나타난 바와 같이 나프탈렌 디카르복시산 폴리머의 농도와 관련된 방식으로 감소된다.

실시에 2 실시예 2

2 - 에틸헥산을 터미네이터를 가지는 2,6 - 나프탈렌 디카르복시산, 트리프로필렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜의 광안정화 효과를 PARSOL^(R) 1789에 대한 광안정화제로서 공지된 옥토크릴렌의 효과와 비교하였다. 각각 1%의 PARSOL^(R) 1789 및 4%의 옥토크릴렌 또는 2,6 - 나프탈렌 디카르복시산의 폴리에스테르 중 하나를 함유하는 하기의 제형들을 통상의 방식으로 조제하였다:

[표 2]

성분	제형 A	제형 B	기능
헥실데실 벤조에이트 & 부틸옥틸 벤조에이트	7.50%	7.50%	연화제, 용매
이소프로필 미리스테이트	5.00%	5.00%	공용매
아보벤존	1.00%	1.00%	UV - A 햇빛 차단제
옥토크릴렌	4.00%	0.00%	UV - A/UV - B 햇빛 차단제
2,6 - 나프탈렌 디카르복시산의 폴리에스테르	0.00%	4.00%	광안정화제
소르비탄 올레에이트	0.20%	0.20%	입도 감소제
디메티콘 코폴리올	0.10%	0.10%	윤활제
카르보머	0.20%	0.20%	증점제, 안정화제
아크릴레이트/C ₁₀₋₃₀ 알킬 아크릴레이트가교폴리머	0.25%	0.25%	에멀전화제
탈이온수	Q.S.	Q.S.	용매, 담체
디소듐 EDTA	0.05%	0.05%	킬레이트제
하이드록시프로필메틸셀룰로오스	0.20%	0.20%	필름 형성제
글리세린	4.00%	4.00%	습윤제
부틸렌 글리콜	2.00%	2.00%	습윤제, 용매
페녹시에탄올 & 파라벤	0.50%	0.50%	방부제
트리에탄올아민	0.45%	0.45%	중화제

상기 실시예 1에 기재된 프로토콜을 수행한 후, 다음과 같은 결과를 얻었다:

[표 3]

	제형 A	제형 B
UV - A의 평균 손실	26.33%	22.36%
UV - B의 평균 손실	25.15%	18.29%
SPF의 평균 손실	26.82%	20.35%

상기 테스트는 나프탈렌 디카르복시산 유래의 폴리에스테르가 PARSOL^(R) 1789를 광안정화시키는 그들의 능력에 있어 옥토크릴렌에 필적함을 뒷받침한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화장품용으로 허용 가능한 담체 내에 적어도 약 0.5 중량%의 디벤조일메탄 유도체 및 화학식(I), 화학식(II) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 약 0.5 중량%의 나프탈렌 디카르복시산의 디에스테르 또는 폴리에스테르를 포함하는, 자외선으로부터 인간의 피부를 보호하기 위해 국부적으로 적용하기 위한 적어도 2의 SPF(자외선 차단 지수)를 가지는 햇빛 차단제 조성물:



상기 식에서, 각각의 R^1 은 동일하거나 상이하고, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 알킬기; 구조식 $\text{HO} - \text{R}^2 - \text{OH}$ 를 가지는 디올; 및 구조식 $\text{HO} - \text{R}^3 - (-\text{O} - \text{R}^2 -)_m - \text{OH}$ 를 가지는 폴리디올 또는 그들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형의 알킬렌기이고,

m 및 n 은 각각 1 내지 약 100의 범위임.

청구항 2.

제1항에 있어서,

화학식(I) 또는 화학식(II)을 가지는 상기 안정화 화합물 대 상기 디벤조일메탄 유도체의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 10:1인 햇빛 차단제 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서,

화학식(I) 또는 화학식(II)을 가지는 상기 안정화 화합물 대 상기 디벤조일메탄 유도체의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 0.3:1인 햇빛 차단제 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄; 4 - 이소프로필 디벤조일메탄; 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 햇빛 차단제 조성물.

청구항 5.

제4항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄인 햇빛 차단제 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 포함되는 햇빛 차단제 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 양으로 포함되는 햇빛 차단제 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서,

상기 안정화 화합물이 조성물의 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 양으로 포함되는 햇빛 차단제 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서,

상기 안정화 화합물이 2,6 - 나프탈렌 디카르복시산의 폴리에스테르인 햇빛 차단제 조성물.

청구항 10.

화장품용으로 허용 가능한 담체 내에 0.5 중량% 내지 5 중량%의 디벤조일메탄 유도체 및 화학식(I), 화학식(II) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 나프탈렌 디카르복시산 안정화 화합물의 디에스테르 또는 폴리에스테르를 포함하는 조성물을 인간의 피부에 국부적으로 적용하는 것을 포함하는, 인간의 피부로부터 자외선을 여과하는 방법:



상기 식에서, 각각의 R^1 은 동일하거나 상이하고, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 알킬기; 구조식 $\text{HO} - \text{R}^2 - \text{OH}$ 를 가지는 디올; 및 구조식 $\text{HO} - \text{R}^3 - (-\text{O} - \text{R}^2 -)_m - \text{OH}$ 를 가지는 폴리디올 또는 그들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형의 알킬렌기이고,

m 및 n 은 각각 1 내지 약 100의 범위임.

청구항 11.

제10항에 있어서,

화학식(I) 또는 화학식(II)을 가지는 상기 안정화 화합물 대 상기 디벤조일메탄 유도체의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 10:1인 여과 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서,

화학식(I)을 가지는 상기 안정화 화합물 대 상기 디벤조일메탄 유도체의 몰비가 약 0.1:1 내지 약 0.3:1인 여과 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄; 4 - 이소프로필 디벤조일메탄; 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 여과 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄인 여과 방법.

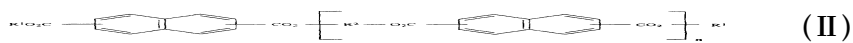
청구항 15.

제14항에 있어서,

상기 디벤조일메탄 유도체가 조성물의 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%의 양으로 포함되는 여과 방법.

청구항 16.

화장품용으로 허용 가능한 담체 내의 화학식(I), 화학식(II) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 나프탈렌 디카르복시산 화합물의 디에스테르 또는 폴리에스테르를 인간의 피부에 국부적으로 적용하는 것을 포함하는, 인간의 피부로부터 자외선을 여과하는 방법:



상기 식에서, 각각의 R^1 은 동일하거나 상이하고, 1개 내지 22개의 탄소 원자를 가지는 알킬기; 구조식 $\text{HO} - \text{R}^2 - \text{OH}$ 를 가지는 디올; 및 구조식 $\text{HO} - \text{R}^3 - (-\text{O} - \text{R}^2 -)_m - \text{OH}$ 를 가지는 폴리디올 또는 그들의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되며,

R^2 및 R^3 는 동일하거나 상이하고, 1개 내지 6개의 탄소 원자를 가지는 직쇄 또는 분지형의 알킬렌기이고,

m 및 n 은 각각 1 내지 약 100의 범위임.

청구항 17.

제1항에 따르는 안정화제를 포함하는 하기 조성을 가지는 햇빛 차단제 조성물:

화학명 w/w%

디벤조일메탄 유도체 1 - 10

제1항에 따르는 안정화제 1 - 15

옥토크릴렌 0 - 10

헥실데실 벤조에이트 & 부틸옥틸 벤조에이트 0 - 10

UV - A/UV - B 햇빛 차단제 #1 0 - 10

UV - A/UV - B 햇빛 차단제 #2 0 - 10

UV - A/UV - B 햇빛 차단제 #3 0 - 10

UV - A/UV - B 햇빛 차단제 #4 0 - 10

디메티콘 코폴리올 0 - 2

이소프로필 미리스테이트 0 - 5

옥시벤존 0 - 8

증점제 0 - 2

소르비탄 올리에이트 0 - 5

아크릴레이트/C₁₀₋₃₀ 알킬 아크릴레이트 가교폴리머 0 - 5

물 50 - 90

카르보머 0 - 2

디소듐 EDTA 0 - 2

글리세린 0 - 10

부틸렌 글리콜 0 - 5

페녹시에탄올, 메틸파라벤, 에틸파라벤, 0 - 5

프로필파라벤, 부틸파라벤

클로르페니센 (Chlorphenisen) 0 - 5.

청구항 18.

제17항에 있어서,

하기 조성을 가지는 햇빛 차단제 조성물:

화학명 w/w%

4 - (1,1 - 디메틸에틸) - 4' - 메톡시디벤조일메탄 1 - 10

제1항에 따르는 안정화제 1 - 15

부틸옥틸 살리실레이트 1 - 10

UV - A/UV - B 햇빛 차단제 0.5 - 10

물 50 - 90.

청구항 19.

제1항에서 정의된 안정화제를 포함하는 하기 조성을 가지는 햇빛 차단제 조성물:

화학명 w/w%

디벤조일메탄 유도체 1 - 8

2,6 - 나프탈렌 디카르복시산의 폴리에스테르 1 - 10

옥토크릴렌 1 - 5

부틸옥틸 살리실레이트 5 - 10

UV - B/UV - A 햇빛 차단제 0.5 - 5

이소프로필 미리스테이트 3 - 7

아크릴레이트/C₁₀₋₃₀ 알킬 아크릴레이트 가교폴리머 0.1 - 1

물 50 - 90

카르보머 0.1 - 0.5

페녹시에탄올, 메틸파라벤, 에틸파라벤, 0.1 - 1.

프로필파라벤, 부틸파라벤

청구항 20.

제1항에 따르는 안정화제를 포함하는 하기 조성을 가지는 햇빛 차단제 조성물:

화학명 w/w%

디벤조일메탄 유도체 1 - 8

제1항에 따르는 안정화제 1 - 10

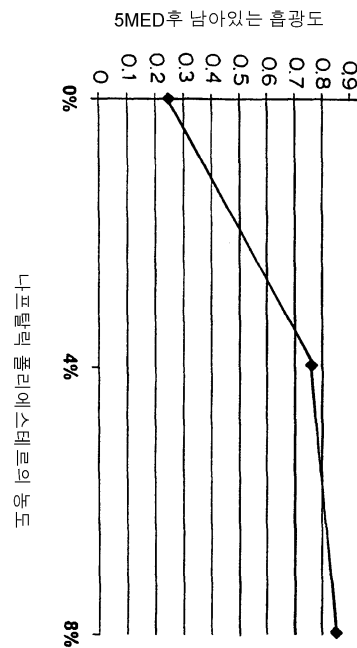
부틸옥틸 살리실레이트 1 - 10

UV - A 햇빛 차단제 0.5 - 5

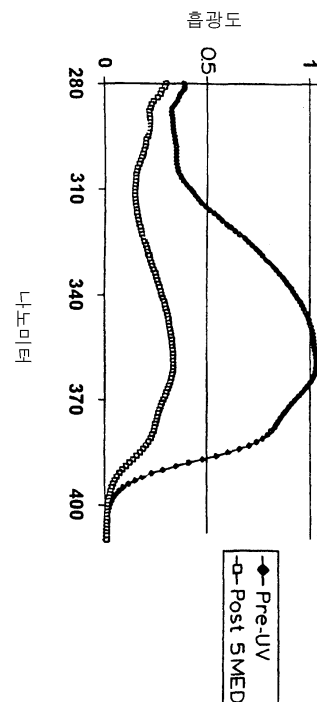
물 50 - 90.

도면

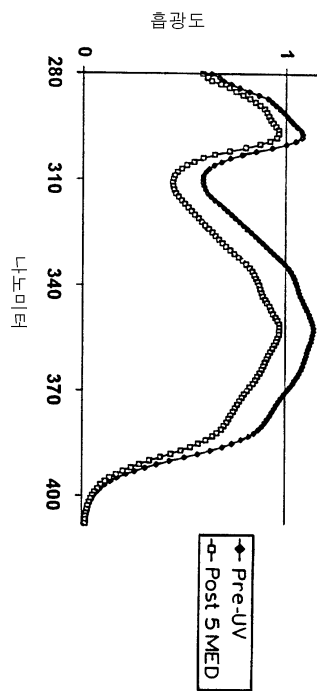
도면 1



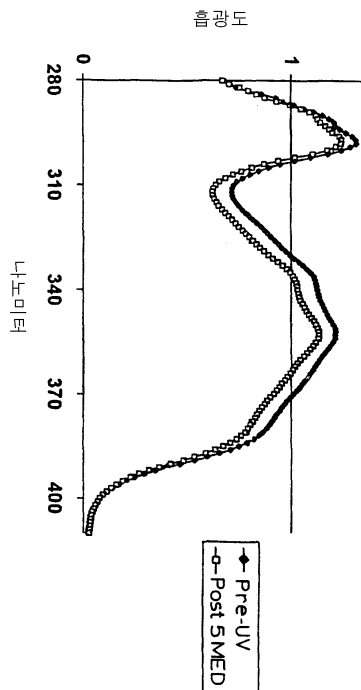
도면 2



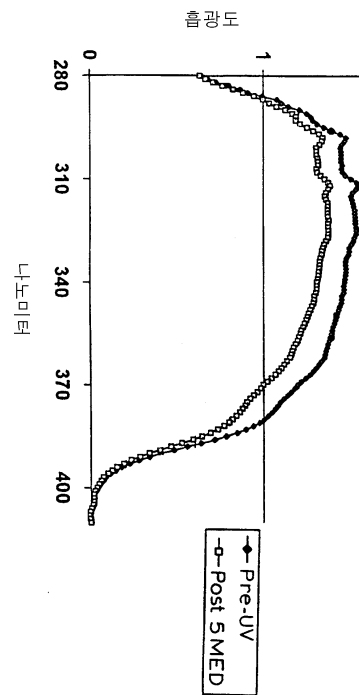
도면 3



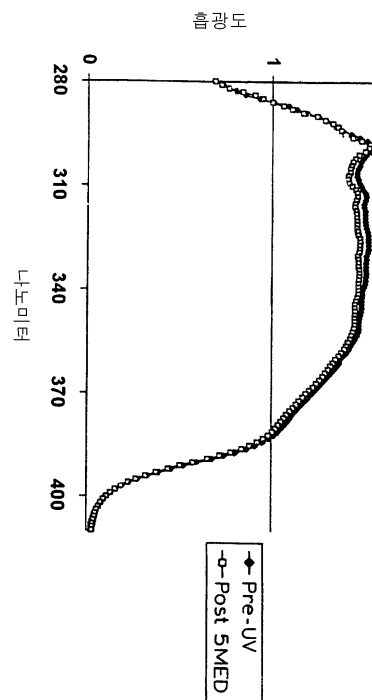
도면 4



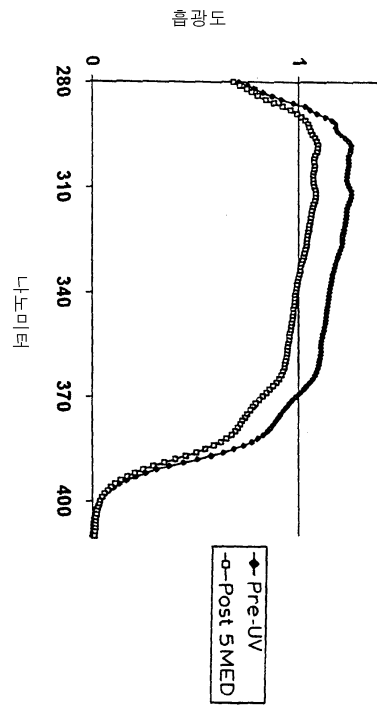
도면 5



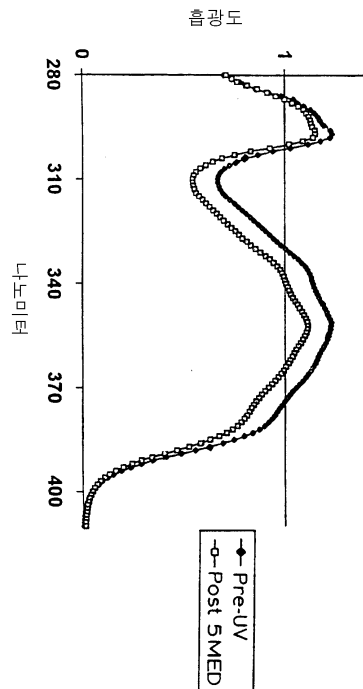
도면 6



도면 7



도면 8



도면 9

