

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-511376

(P2014-511376A)

(43) 公表日 平成26年5月15日 (2014.5.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07D 319/06 (2006.01)	C07D 319/06 C S P	3 K 1 0 7
C07D 405/14 (2006.01)	C07D 405/14	4 C 0 2 2
C07D 409/14 (2006.01)	C07D 409/14	4 C 0 6 3
A61K 8/49 (2006.01)	A61K 8/49	4 C 0 8 3
A61K 31/404 (2006.01)	A61K 31/404	4 C 0 8 6
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 78 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-552868 (P2013-552868)
 (86) (22) 出願日 平成24年1月16日 (2012.1.16)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年10月11日 (2013.10.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/000155
 (87) 国際公開番号 W02012/107158
 (87) 国際公開日 平成24年8月16日 (2012.8.16)
 (31) 優先権主張番号 102011010841.6
 (32) 優先日 平成23年2月10日 (2011.2.10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591032596
 メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
 ト ベシュレンクテル ハフツング
 Merck Patent Gesell
 schaft mit beschrae
 nkter Haftung
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ
 ルムシュタット フランクフルター シュ
 トラーセ 250
 Frankfurter Str. 25
 0, D-64293 Darmstadt
 , Federal Republic o
 f Germany
 (74) 代理人 100102842
 弁理士 葛和 清司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3-ジオキササン-5-オン化合物

(57) 【要約】

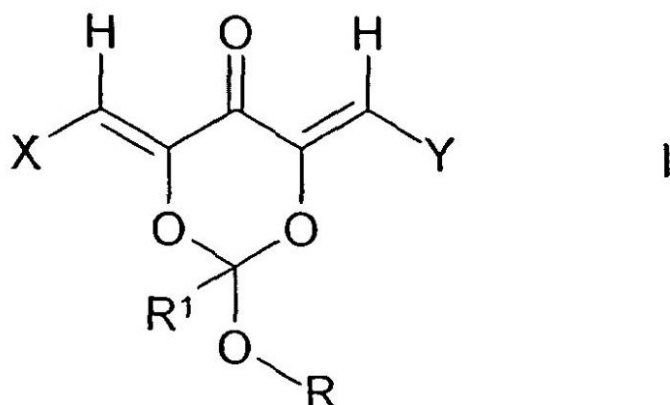
本発明は、特定の 1, 3 - ジオキササン - 5 - オン化合物、それらの調製のための方法、およびそれらの染料としての、または有機エレクトロルミネセントデバイス (O L E D) のための、もしくは有機発光電気化学セル (O L E C) のための蛍光放射体としての使用、および対応する電子デバイスに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



10

式中、

R は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、

R¹ は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、

X および Y は、各々、互いに独立して、

20

5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R² によって単置換もしくは多置換されているアリールまたはヘテロアリール基、あるいは 5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R² によって単置換もしくは多置換されているアリールおよび / またはヘテロアリール基を示し、ここでこの基中のアリールおよび / またはヘテロアリール基は、各々、互いに独立して、単独で、または複数で、単結合、二重結合、共役二重結合、C 原子によって、または式 (CHR⁴)_n - (Het)_o - (CHR⁴)_p で表される単位によって結合しており、

R² は、各場合において、各出現において互いに独立して、D、Hal、アルキル、OH、O - アルキル、O - アリール、S - アルキル、NH₂、NHアルキル、N(アルキル)₂、N(アリール)₂、シクロアルキル、O - シクロアルキル、S - シクロアルキル、NH - シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つもしくは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基あるいは 2 ~ 20 個の C 原子および少なくとも 1 つの三重結合および任意に 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

30

R³ は、各場合において互いに独立して、H、D、OH、アルキル、アリール、シクロアルキル、Oアルキル、Oアリールまたは O - シクロアルキルを示し、

R⁴ は、各場合において、各出現において互いに独立して、H、D、Hal、アルキル、OH、O - アルキル、O - アリール、S - アルキル、NH₂、NHアルキル、N(アルキル)₂、N(アリール)₂、シクロアルキル、O - シクロアルキル、S - シクロアルキル、NH - シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、C(O)₂R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基、あるいは 2 ~ 20 個の C 原子および少なくとも 1 つの三重結合および任意に 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

40

アルキルは、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、それは、ハロゲンによって部分的に、または完全に置換されていてもよく、

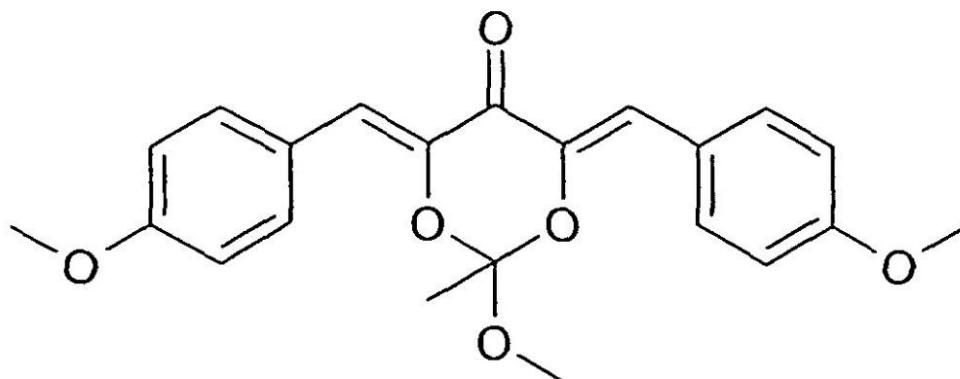
シクロアルキルは、3 ~ 7 個の C 原子を有する環状の飽和の、または部分的に不飽和のシクロアルキル基を示し、

50

アリールは、6～10個のC原子を有するアリール基を示し、それは、アルキル、Oアルキル、N(アルキル)₂またはHalによって単置換または多置換されていてもよく、Halは、F、Cl、BrまたはIを示し、Hetは、O、S、-N=N-、NHまたはNR²を示し、nは、0～5の整数を示し、oは、0または1を示し、pは、0～5の整数を示し、n+o+pは、少なくとも1の数を示す、で表され、ここで化合物

【化2】

10



20

は除外される化合物、またはそれらの塩、互変異性体、立体異性体、またはすべての比率でのそれらの混合物および/または溶媒和物。

【請求項2】

R¹が1～個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示すことを特徴とする、請求項1に記載の式Iで表される化合物。

【請求項3】

Rが1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示すことを特徴とする、請求項1または2に記載の式Iで表される化合物。

30

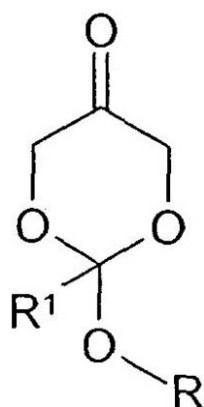
【請求項4】

XおよびYが、各々、互いに独立して、5～18個の環原子を有し、非置換であるか、またはR²によって単置換もしくは多置換されているアリールまたはヘテロアリール基を示すことを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の式Iで表される化合物。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の式Iで表される化合物の調製方法であって、式I

【化3】

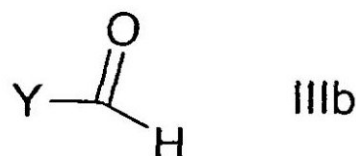
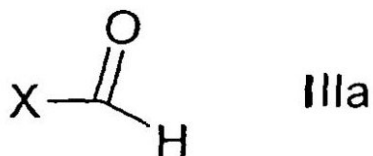


II

40

50

式中、R および R¹ は、請求項 1 ~ 4 において示した意味を有する、
で表される化合物を、式 III a および / または III b
【化 4】



式中、X および Y は、請求項 1 ~ 4 において示した意味を有する、
で表される化合物と反応させることを特徴とする、前記方法。

10

【請求項 6】

式 I で表される少なくとも 1 種の化合物とポリマー、オリゴマーまたは dendrimer との間の結合部位が、式 I で表される化合物の 1 つまたは 2 つ以上のラジカル R² の位置にある、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される 1 種または 2 種以上の化合物を含む共役した、部分的に共役した、または共役していないポリマー、オリゴマーまたは dendrimer。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される 1 種または 2 種以上の化合物を含む、調製物。

20

【請求項 8】

化粧品、医薬、皮膚用製剤または家庭用品に適している少なくとも 1 種の担体を含む、請求項 7 に記載の調製物。

【請求項 9】

ホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子遮断材料、正孔遮断材料、励起子遮断材料および / または放射体の群から選択された少なくとも 1 種のさらなる有機的に機能性の材料を含む、請求項 7 に記載の調製物。

【請求項 10】

式 I で表される少なくとも 1 種の化合物を、化粧品、医薬、皮膚用製剤または家庭用品に適している少なくとも 1 種の担体ならびに任意に補助剤および / または充填剤と混合、特に分散および / または乳化および / または溶解する、請求項 8 に記載の調製物の調製方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される化合物の、染料としての使用。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される化合物の、皮膚および毛髪の光による老化に対する保護のための使用。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される化合物の、電子デバイスにおける使用。

40

【請求項 14】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される少なくとも 1 種の化合物を含む、電子デバイス。

【請求項 15】

有機エレクトロルミネセントデバイス、有機集積回路、有機電界効果トランジスタ、有機薄膜トランジスタ、有機発光トランジスタ、有機太陽セル、有機光学検出器、有機光受信器、有機フィールドクエンチデバイス、発光電気化学セルまたは有機レーザーダイオードである、請求項 14 に記載の電子デバイス。

【請求項 16】

50

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の式 I で表される少なくとも 1 種の化合物を蛍光放射体として使用することを特徴とする、請求項 15 に記載の有機エレクトロルミネセントデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン化合物、その調製方法、および染料としての、または有機エレクトロルミネセントデバイス (OLED) のための、もしくは有機発光電気化学セル (OLEC) のための蛍光放射体としてのその使用、ならびに対応する電子デバイスに関する。

10

【背景技術】

【0002】

多様な染料は、現在、例えば皮膚、毛髪、爪または布地などのマトリックスの染色について知られている。直接染料は、例えばマトリックス上に会合し、かつ/またはマトリックスとの共有化学結合を形成することができる。他の染色方法において、染料の可溶性前駆体を、染色方法の間にマトリックス上の染料に変換することができる。さらに、例えば分散染色の場合において、難溶性の、または不溶性の染料は、このタイプの分散とマトリックスの処理中にマトリックス中に拡散し、場合によってはマトリックスと共有結合を形成することができる。マトリックスの染色は、したがって種々の方法で起こり、結合特徴およびまた色結果に関して種々の結果をもたらし得る。

20

【0003】

様々な染料が、食物または化粧品組成物を染色するために承認されており、最後には 2010 年 8 月 9 日の規制によって改正された (BGBl. I p. 1146)。使用のために承認された親油性染料の数は、極めて限定されている。2 種の染料 C. I. 75300 (E100、クルクミン) および C. I. 40800 (E160a、ベータ - カロテン) を、例によって述べてもよい。両方の染料は、不満足な安定性の欠点を有し、例えば UV もしくは可視光線、pH の変化、熱によって、または酸化によって分解され得る。

【0004】

特に合成染料の使用の際に、さらに、特にヒトにおける適用の領域において低い許容範囲があり得る。

30

したがって、とりわけ耐容され、特に皮膚耐容され、染色すべき基材に対する高い染色性を有し、かつ色が最も明るい部分、熱、pH および酸化安定性によって識別される染料についての需要が、引き続きある。

【発明の概要】

【0005】

したがって、本発明は、極めて広範囲の基材を染色する改善された特性を有する代替の染料を提供することの、または可視光線による光による老化による皮膚および毛髪を保護することができる代替の化合物を調製することの課題に関する。

この課題は、本発明において独立請求項の主題によって解決される。有利な態様は、従属請求項の主題である。

40

【0006】

驚くべきことに、以下に記載する式 I で表される 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン化合物が所望の特性プロフィールを有する染料であることが、見出された。さらに、以下に記載する式 I で表される化合物が、同様に電子デバイスにおいて使用するのに、特に有機エレクトロルミネセントデバイス (OLED) または有機発光電気化学セル (OLEC) に適している蛍光放射体であることが、見出された。

【0007】

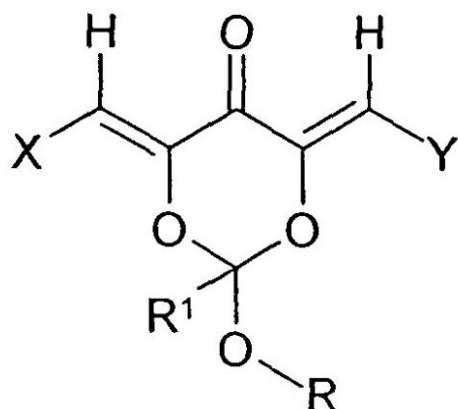
さらに、以下に記載する式 I で表される化合物を、光による老化に対する皮膚および毛髪の保護のために、特に可視光線によって誘発された光による老化に対する保護のために使用することができることが、見出された。

50

【 0 0 0 8 】

本発明は、したがって式 I

【 化 1 】



I

10

式中、

R は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、

R¹ は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、

X および Y は、各々、互いに独立して、

20

5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R² によって単置換もしくは多置換されているアリールまたはヘテロアリール基、あるいは 5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R² によって単置換もしくは多置換されているアリールおよび / またはヘテロアリール基を示し、ここでこの基中のアリールおよび / またはヘテロアリール基は、各々、互いに独立して、単独で、または複数で、単結合、二重結合、共役二重結合、C 原子によって、または式 (CHR⁴)_n - (Het)_o - (CHR⁴)_p で表される単位によって結合しており、

【 0 0 0 9 】

R² は、各場合において、各出現において互いに独立して、D、Hal、アルキル、OH、O - アルキル、O - アリール、S - アルキル、NH₂、NHアルキル、N(アルキル)₂、N(アリール)₂、シクロアルキル、O - シクロアルキル、S - シクロアルキル、NH - シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2 ~ 20 個の C 原子または 1 つもしくは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基あるいは 2 ~ 20 個の C 原子および少なくとも 1 つの三重結合および任意に 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

30

【 0 0 1 0 】

R³ は、各場合において互いに独立して、H、D、OH、アルキル、アリール、シクロアルキル、Oアルキル、Oアリールまたは O - シクロアルキルを示し、

R⁴ は、各場合において、各出現において互いに独立して、H、D、Hal、アルキル、OH、O - アルキル、O - アリール、S - アルキル、NH₂、NHアルキル、N(アルキル)₂、N(アリール)₂、シクロアルキル、O - シクロアルキル、S - シクロアルキル、NH - シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、C(O)₂R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基、あるいは 2 ~ 20 個の C 原子および少なくとも 1 つの三重結合および任意に 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

40

【 0 0 1 1 】

アルキルは、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、それは

50

、ハロゲンによって部分的に、または完全に置換されていてもよく、シクロアルキルは、3～7個のC原子を有する環状の飽和の、または部分的に不飽和のシクロアルキル基を示し、

アリールは、6～10個のC原子を有するアリール基を示し、それは、アルキル、Oアルキル、N(アルキル)₂またはHalによって単置換または多置換されていてもよく、

【0012】

Halは、F、Cl、BrまたはIを示し、

Hetは、O、S、-N=N-、NHまたはNR²を示し、

nは、0～5の整数を示し、

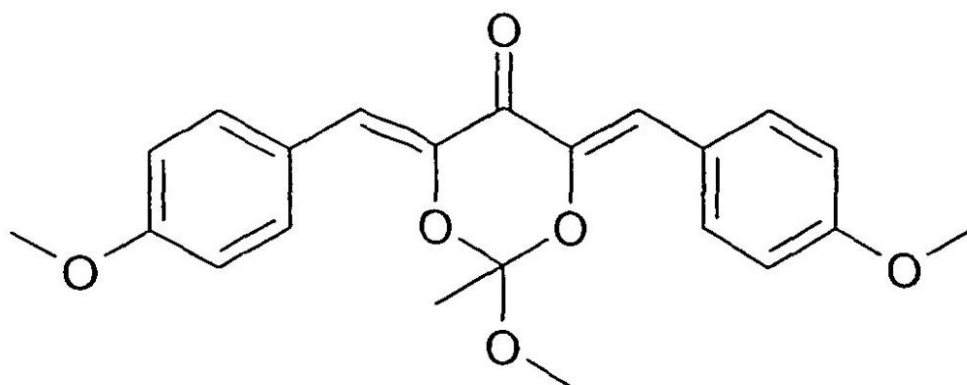
oは、0または1を示し、

pは、0～5の整数を示し、

n + o + pは、少なくとも1の数を示す、

で表される化合物、ならびにそれらの塩、互変異性体、立体異性体、ならびにすべての比率でのそれらの混合物および/または溶媒和物に関し、ここで化合物

【化2】



は、除外される。

【0013】

放棄によって除外された化合物 2 - メトキシ - 4 , 6 - ビス - [1 - (4 - メトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンは、WO 2007/039110 A2から知られている。この化合物は、WO 2007/039110 A2の本発明による皮膚結合UVフィルターのための合成中間体として記載されている。様々な基材のための親油性染料としての、または蛍光放射体としての使用は、記載されていない。

【0014】

本発明の目的のために、式Iで表される化合物は、それらがまた薬学的に、または化粧品的使用可能な誘導体、塩、水和物、溶媒和物および異性体（例えば立体異性体、ジアステレオマー、鏡像異性体、ラセミ体、互変異性体、E - Z異性体）を意味するものと解釈されるように定義される。化合物の溶媒和物は、それらの相互の引力のために形成する不活性溶媒分子の化合物上へのアダクション(adduction)を意味するものと解釈される。溶媒和物は、例えば一もしくは二水和物またはアルコールである。薬学的に、または化粧品的使用可能な誘導体は、例えば本発明の化合物の塩を意味するものと解釈される。

【0015】

1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基は、例えばメチル、エチル、イソプロピル、プロピル、ブチル、sec-ブチルまたはtert-ブチル、さらにペンチル、1-、2-または3-メチルブチル、1,1-、1,2-または2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、n-ヘプチルまたはn-オクチルである。

【0016】

1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基は、上に記載した1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基およびノナニル、デカニル、ウンデカニ

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

【 0 0 1 8 】

【 0 0 1 9 】

【 0 0 2 0 】

【 0 0 2 1 】

用語「アリール」は、6個または10個のC原子を有し、アルキル、O-アルキル、N(アルキル)₂またはHalによって単置換または多置換されていてもよいアリール基、例えばフェニルまたはナフチルを示し、その各々は、アルキル、O-アルキル、N(アルキル)₂またはHalによって単置換または多置換されており、ここでアルキルおよびHalは、上に示した意味の1つを有する。

【 0 0 2 2 】

【 0 0 2 3 】

2 ~ 20 個の C 原子を有し、ここで複数の二重結合がまた存在してもよい直鎖状または分枝状アルケニルは、例えばアリル、2 - または 3 - ブテニル、イソブテニル、sec - ブテニル、さらに 4 - ペンテニル、イソペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、 $-C_9H_{17}$ 、 $-C_{10}H_{19}$ ~ $-C_{20}H_{39}$; 好ましくはアリル、2 - または 3 - ブテニル、イソブテニル、sec - ブテニル、4 - ペンテニル、イソペンテニル、ヘキセニルまたはデセニルである。

【0024】

2 ~ 20 個の C 原子を有し、ここで複数の三重結合がまた存在してもよい直鎖状または分枝状アルキニルは、例えばエチニル、1 - または 2 - プロピニル、2 - または 3 - ブチニル、さらに 4 - ペンチニル、3 - ペンチニル、ヘキシニル、ヘプチニル、オクチニル、 $-C_9H_{15}$ 、 $-C_{10}H_{17}$ ~ $-C_{20}H_{37}$ 、好ましくはエチニル、1 - または 2 - プロピニル、2 - または 3 - ブチニル、4 - ペンチニル、3 - ペンチニルまたはヘキシニルであり、ここで 1 つまたは 2 つ以上の二重結合が、任意に存在してもよい。2 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキニルは、好ましくは 1 つの三重結合を含む。

【0025】

式 I で表される化合物において、R は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、好ましくは 1 ~ 8 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、エチルヘキシルまたは n - オクチル、極めて特に好ましくはエチルである。

10

【0026】

式 I で表される化合物において、 R^1 は、上に記載した 1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、好ましくはメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、n - ペンチル、n - ヘキシル、エチルヘキシル、n - オクチル、n - デカニル、n - ドデカニル、n - テトラデカニル、n - ヘキサデカニル、n - オクタデカニルまたは n - エイコサニルである。 R^1 は、極めて特に好ましくはメチルである。

20

【0027】

式 I で表される化合物において、X および Y は、各々、互いに独立して、5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R^2 によって単置換もしくは多置換されているアリール基またはヘテロアリール基、あるいは 5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R^2 によって単置換もしくは多置換されているアリールおよび / またはヘテロアリール基を表し、ここでこの基中のアリール基および / またはヘテロアリール基は、各々、互いに独立して、単独で、または複数で、単結合、二重結合、共役二重結合、C 原子によって、または式 $-(CHR^4)_n-(Het)_o-(CHR^4)_p-$ で表される単位によって結合しており、ここで R^2 および R^4 は、以上または以下に記載した意味を有し、n は 0 ~ 5 の整数を示し、o は 0 または 1 を示し、p は 0 ~ 5 の整数を示し、合計 $n + o + p$ は、少なくとも 1 の数を示す。

30

【0028】

本発明の意味における置換基 X および / または Y についての 6 ~ 24 個の環原子を有するアリール基は、6 ~ 24 個の C 原子を有し、任意に R^2 によって単置換または多置換されている共通の芳香族電子系を有する芳香族基である。6 ~ 24 個の C 原子を有するアリール基は、好ましくは 1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - もしくは 6 - フェニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - ナフチル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - フェナントレニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - もしくは 10 - アントラセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - もしくは 12 - テトラセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - もしくは 12 - ベンゾ [a] アントラセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - 、12 - 、13 - もしくは 15 - ペンタセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - もしくは 12 - クリセニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - もしくは 10 - ピレニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - もしくは 12 - ベンゾ [a] ピレニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - アズレニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - もしくは 10 - フルオランテニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、10 - 、11 - もしくは 12 - ペリレニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - インデニルまたは 1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - もしくは 9 - フルオレニルであり、その各々は、 R^2 によって置換されて

40

50

いるかまたは非置換である。

【 0 0 2 9 】

置換基 X および / または Y についての 5 ~ 2 4 個の環原子を有するヘテロアリアル基は、本発明の意味において、共通の芳香族電子系を有し、2 ~ 2 3 個の C 原子および合計で少なくとも 5 個の芳香環原子を有し、任意に R^2 によって単置換または多置換されている複素芳香族基である。ヘテロ原子は、好ましくは N、O および / または S から選択される。

【 0 0 3 0 】

5 ~ 2 4 個の環原子を有するヘテロアリアル基は、好ましくは 2 - または 3 - フリル、2 - または 3 - チエニル、1 - 、2 - または 3 - ピロリル、1 - 、2 - 、4 - または 5 - イミダゾリル、3 - 、4 - または 5 - ピラゾリル、2 - 、4 - または 5 - オキサゾリル、3 - 、4 - または 5 - イソキサゾリル、2 - 、4 - または 5 - チアゾリル、3 - 、4 - または 5 - イソチアゾリル、2 - 、3 - または 4 - ピリジル、2 - 、4 - 、5 - または 6 - ピリミジニル、

10

【 0 0 3 1 】

さらに好ましくは 1 , 2 , 3 - トリアゾール - 1 - 、 - 4 - もしくは - 5 - イル、1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - 、 - 4 - もしくは - 5 - イル、1 - もしくは 5 - テトラゾリル、1 , 2 , 3 - オキサジアゾール - 4 - もしくは - 5 - イル、1 , 2 , 4 - オキサジアゾール - 3 - もしくは - 5 - イル、1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - もしくは - 5 - イル、1 , 2 , 4 - チアジアゾール - 3 - もしくは - 5 - イル、1 , 2 , 3 - チアジアゾール - 4 - もしくは - 5 - イル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - もしくは 6 - 2 H - チオピラニル、2 - 、3 - もしくは 4 - 4 H - チオピラニル、3 - もしくは 4 - ピリダジニル、ピラジニル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンゾフリル、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンゾチエニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - 1 H - インドリル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - 2 H - インドリル、1 - 、2 - 、4 - もしくは 5 - ベンズイミダゾリル、1 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンゾピラゾリル、2 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンゾキサゾリル、3 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンズイソキサゾリル、2 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンゾチアゾリル、2 - 、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンズイソチアゾリル、4 - 、5 - 、6 - もしくは 7 - ベンズ - 2 , 1 , 3 - オキサジアゾリル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - キノリニル、1 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - イソキノリニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - もしくは 9 - カルバゾリル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - 、8 - もしくは 9 - アクリジニル、3 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - シンノリニル、2 - 、4 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - キナゾリニルまたは 1 - 、2 - もしくは 3 - ピロリジニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - 、8 - もしくは 9 - ジベンゾフラニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - 、8 - もしくは 9 - ジベンゾチエニル、1 - 、2 - 、3 - 、5 - 、6 - 、7 - もしくは 8 - インドリジニル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - 、8 - もしくは 1 0 - フェナントリジニル 7 - 1 H - インドリル、1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、1 0 - 、1 1 - もしくは 1 2 - ベンゾフェナントリジニルまたは 1 - 、2 - 、3 - 、4 - 、6 - 、7 - 、8 - 、9 - 、1 0 - 、1 1 - もしくは 1 2 - ベンゾアクリジニルであり、その各々は、 R^2 によって置換されているかまたは非置換である。

20

30

40

【 0 0 3 2 】

上に記載した 5 ~ 2 4 個の環原子を有する非置換アリアルおよび / またはヘテロアリアル基のための基本を形成し、ここでこの基中のアリアルおよび / またはヘテロアリアル基が各々、互いに独立して、単独で、または複数で、単結合、二重結合、共役二重結合、C 原子によって、または式 - (C H R ⁴) _n - (H e t) 。 - (C H R ⁴) _p - で表される単位によって結合しており、 R^4 、n、o、p および n + o + p が、以上または以下に記載した意味を有する非置換の基本的構造の例は、ビフェニル、テルフェニル、ビピリジン、9、9' - スピロビフルオレン、9、9 - ジフェニルフルオレン、ジフェニルエーテル

50

、ジフェニルチオエーテル、スチルベン、1, 2 - ジフェニルエタン、1, 1 - ジフェニルメタン、ピフェニレン、トリフェニレンであり、その各々は、任意に、以上または以下に記載したように R^2 によって単置換または多置換されていてもよい。アリールおよび/またはヘテロアリール基は、好ましくは単結合によって結合している。

【0033】

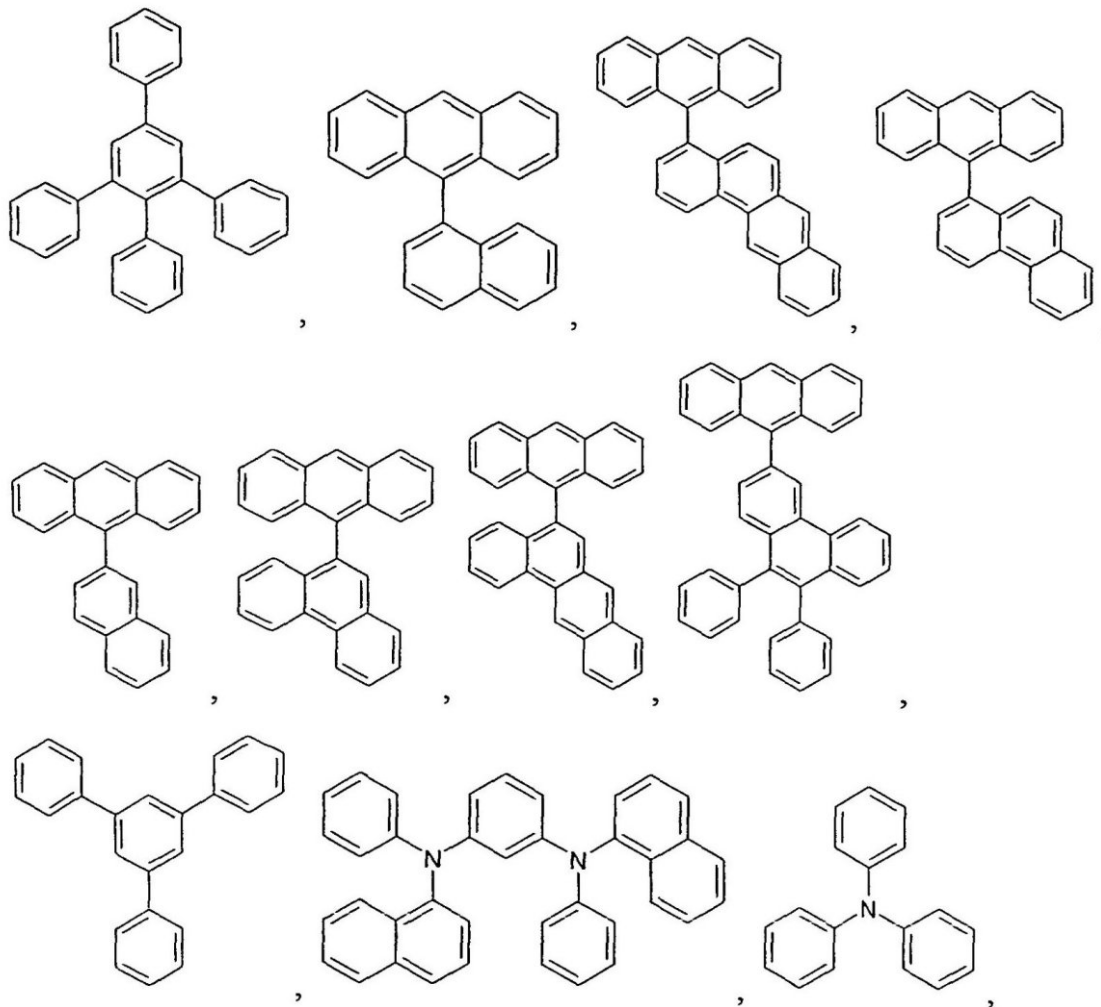
n は、0 ~ 5 の整数、特に 0、1、2、3 または 4、特に好ましくは 0 または 1 を示す。

o は、0 または 1 を示す。p は、0 ~ 5、特に 0 または 1 を示し、合計 $n + o + p$ は、好ましくは 1 の数を示す。

【0034】

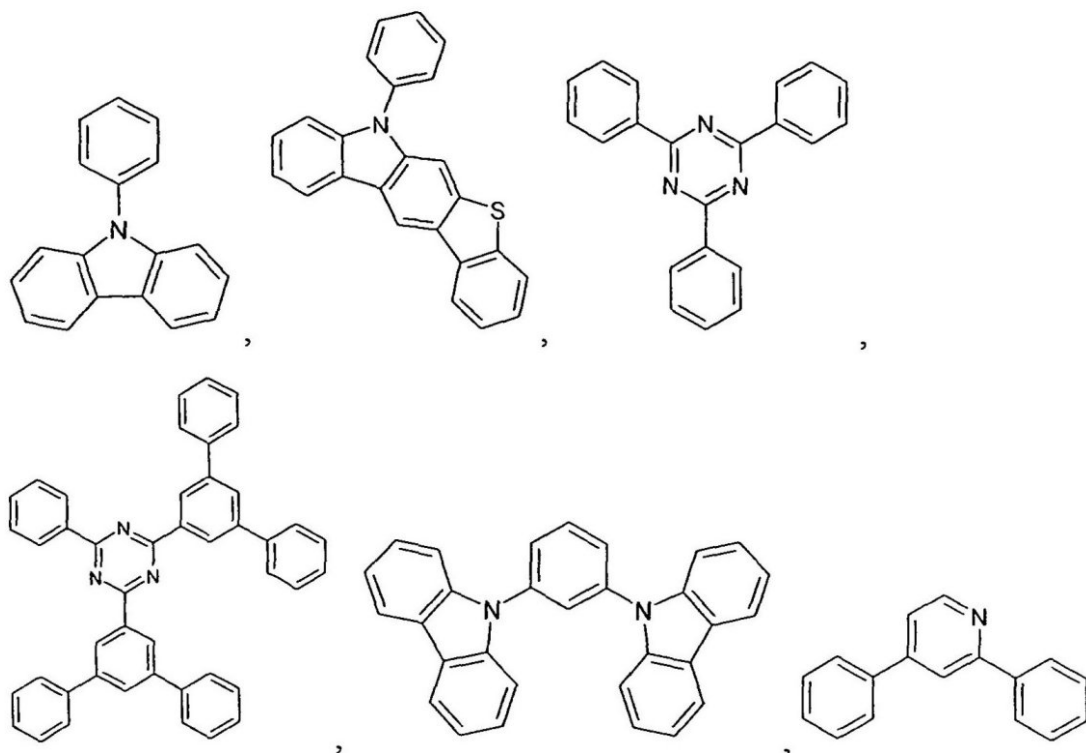
5 ~ 24 個の環原子を有し、ここでアリールおよび/またはヘテロアリール基が上に記載したように示した代替のものによって互いに結合している、上に記載した非置換アリールおよび/またはヘテロアリール基のためのさらなるより複雑な非置換の基本的構造を、以下の式によって表すことができる：

【化3】



【0035】

【化 4】



10

20

【0036】

R^2 は、各場合において、各出現において互いに独立して、D、Hal、アルキル、OH、O-アルキル、O-アリール、S-アルキル、 NH_2 、NHアルキル、 $N(アルキル)_2$ 、 $N(アリール)_2$ 、シクロアルキル、O-シクロアルキル、S-シクロアルキル、NH-シクロアルキル、 $N(シクロアルキル)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(アルキル)_3$ 、 $B(OR^3)_2$ 、 $C(O)R^3$ 、 $P(O)(R^3)_2$ 、 $S(O)R^3$ 、 $S(O)_2R^3$ 、2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニル基または2～20個のC原子および少なくとも1つの三重結合および任意に1つもしくは2つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルキニル基を示し、ここでHal、アルキル、アリールおよびシクロアルキルは、上に示した意味を有し、 R^3 は、各場合において互いに独立して、H、D、OH、アルキル、アリール、シクロアルキル、O-アルキル、O-アリールまたはO-シクロアルキルを示す。

30

【0037】

R^3 は、好ましくはHまたはアルキルであり、ここでアルキルは、上に記載した意味を有する。

【0038】

R^2 は、各場合において互いに独立して、好ましくはHal、アルキル、O-アルキル、O-アリール、NHアルキル、 $N(アルキル)_2$ である。Xおよび/またはYが R^2 のこの好ましい基によって置換されている式Iで表される化合物を、好ましくは染料として使用する。 R^2 の定義におけるアルキルは、好ましくは1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、それは、任意にまた部分的にフッ素化されていてもよい。特に好ましい置換基 R^2 は、メチル、イソプロピル、トリフルオロメチル、メトキシ、ジ-(n-ブチル)アミノ、ジメチルアミノ、n-オクチルオキシ、フェニルオキシ、-Fまたは-Brである。

40

【0039】

R^4 は、各場合において互いに独立して、各出現においてH、D、Hal、アルキル、OH、O-アルキル、O-アリール、S-アルキル、 NH_2 、NHアルキル、 $N(アルキル)_2$ 、 $N(アリール)_2$ 、シクロアルキル、O-シクロアルキル、S-シクロアルキル

50

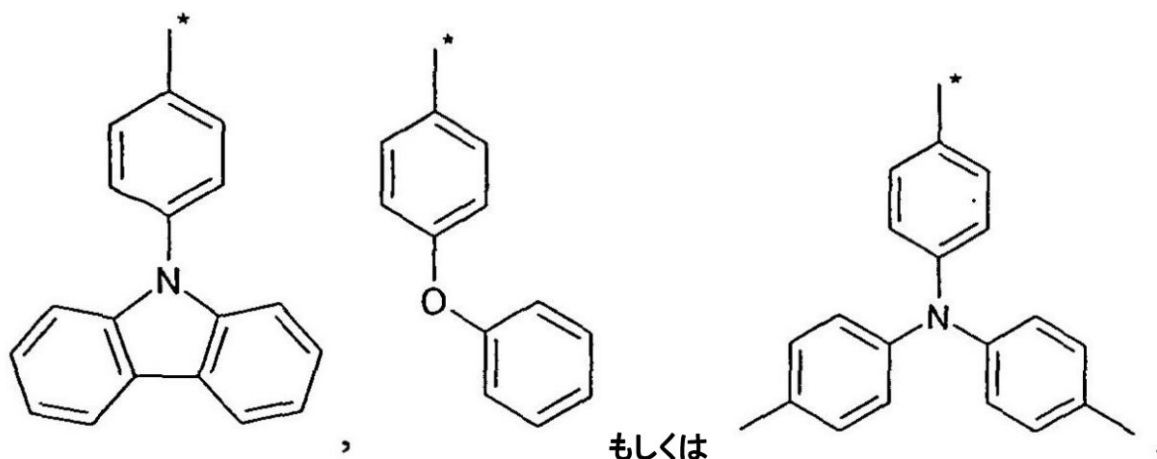
、NH-シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2～20個のC原子および1つもしくは2つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルケニル基または2～20個のC原子および少なくとも1つの三重結合および任意に1つもしくは2つ以上の二重結合を有する直鎖状もしくは分枝状アルキニル基を示し、ここでR³、Hal、アルキル、アリールおよびシクロアルキルは、上に示した意味を有する。R⁴は、好ましくはH、Halまたはアルキル、極めて特に好ましくはHである。R⁴の定義におけるアルキルは、好ましくは1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基であり、それは、任意にまた部分的にフッ素化されていてもよい。

【0040】

10

本出願の焦点が蛍光放射体としての使用にある場合には、5～24個の環原子を有し、非置換であるか、またはR²によって単置換もしくは多置換されており、ここでこの基中のアリールおよび/またはヘテロアリール基が各々、互いに独立して、単独で、または複数で単結合またはO原子によって結合しているアリールおよび/またはヘテロアリール基は、好ましくは各場合において互いに独立してXおよびYについて選択され、ここでR²はアルキルを示し、アルキルは、好ましくは1～4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基、特にビフェニル、テルフェニルまたは式

【化5】



20

30

で表される基を示す。

【0041】

置換基R¹は、好ましくは1～4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基である。

置換基Rは、好ましくは1～4個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基である。

【0042】

XおよびYは、好ましくは各々、互いに独立して、5～18個の環原子を有し、非置換であるか、またはR²によって単置換もしくは多置換されているアリールまたはヘテロアリール基である。

40

【0043】

本出願の焦点が染料としての、または光による老化に対する皮膚および毛髪のための使用、特に化粧品、医薬、皮膚用製剤または家庭用品の構成成分としてのさらなる使用にある場合には、非置換であるか、またはR²によって単置換もしくは多置換されているフェニル、ナフチル、アントラセニル、インドリル、9-カルバゾール-4-イル、アズレニル、フルオレニル、チエニル、キノリニル、ジベンゾピロリルの群からのアリールまたはヘテロアリール基は、好ましくは各場合において互いに独立してXおよびYについて選択される。

50

【 0 0 4 4 】

非置換であるか、または R^2 によって単置換もしくは多置換されているフェニル、ナフチル、アズレニル、インドリルまたはチエニルの群からのアリアルまたはヘテロアリアル基を、特に好ましくは染料として、または光による老化に対する皮膚および毛髪のプロテクションのために使用する。

【 0 0 4 5 】

410 nm より大きい、特に好ましくは 450 nm より大きい、および極めて特に好ましくは 490 nm より大きい波長を有するそれらの長波長吸収最大光度で吸収する式 I で表される化合物が、染料として特に好ましい。

式 I で表される化合物の場合において、X および Y が同一であるのが、特に好ましい。

10

【 0 0 4 6 】

式 I で表される好ましい個々の化合物ならびにそれらの二重結合異性体および光異性体 (photoisomer) または式 I で表される極めて特に好ましい個々の化合物は、以下のものである。

(4Z, 6Z) - 2 - エトキシ - 4, 6 - ビス [(4 - メトキシフェニル) メチレン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

(4Z, 6Z) - 4, 6 - ビス [(3, 4 - ジメトキシフェニル) メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

(4Z, 6Z) - 4, 6 - ビス [(2, 4 - ジメトキシフェニル) メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

20

(4Z, 6Z) - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス [(2, 4, 5 - トリメトキシフェニル) メチレン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

【 0 0 4 7 】

(4Z, 6Z) - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス [(3, 4, 5 - トリメトキシフェニル) メチレン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

(4Z, 6Z) - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス [(4 - オクトキシフェニル) メチレン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

(4Z, 6Z) - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス [(4 - フェノキシフェニル) メチレン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

(4Z, 6Z) - 4, 6 - ビス [[4 - (ジブチルアミノ) フェニル] メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

30

2 - エトキシ - 4, 6 - ビス - [1 - (4 - フルオロフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、2 - エトキシ - 4, 6 - ビス - [1 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

【 0 0 4 8 】

2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス - [1 - (2, 4, 6 - トリメトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス - [1 - (2, 3, 4 - トリメトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

40

4, 6 - ビス - [1 - ビフェニル - 4 - イルメタ - (Z) - イリデン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス - [1 - ナフタレン - 2 - イルメタ - (Z) - イリデン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス - [1 - (1 - メチル - 1H - インドール - 3 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

【 0 0 4 9 】

2 - エトキシ - 4, 6 - ビス - [1 - (9 - エチル - 9H - カルバゾール - 3 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン、

4, 6 - ビス - [1 - (4 - ジメチルアミノ - 2 - メトキシフェニル) メタ - (Z) - イ

50

リデン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、
 4, 6 - ビス - [1 - (4 - ジメチルアミノナフタレン - 1 - イル) メタ - (Z) - イリ
 デン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、
 2 - エトキシ - 4, 6 - ビス - [1 - (4 - プロモフェニル) メタ - (Z) - イリデン]
 - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、
 2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス - [1 - チオフェン - 2 - イルメタ - (Z) -
 イリデン] - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、

【 0 0 5 0 】

4 - [1 - (4 - ジブチルアミノフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - エトキシ -
 6 - [1 - (4 - メトキシ - フェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1, 3
 - ジオキサン - 5 - オン、
 2 - エトキシ - 4, 6 - ビス - [1 - (5 - イソプロピル - 3, 8 - ジメチルアズレン -
 1 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、
 4 - , 6 - ビス - [1 - (4 - カルバゾール - 9 - イルフェニル) メタ - (Z) - イリデ
 ン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、
 2 - エトキシ - 2 - メチル - 4, 6 - ビス - [1 - [1, 1' ; 3', 1' '] テルフェ
 ニル - 2' - イルメタ - (Z) - イリデン] - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン、
 4, 6 - ビス - [1 - [3 - (ジ - p - トリルアミノ) フェニル] メタ - (Z) - イリデ
 ン] - 2 - メトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オン。

10

【 0 0 5 1 】

20

上に記載したかまたは好ましく記載した本発明の式 I で表される化合物は、特に比較的
 親油性であり、非水性の溶媒および溶媒混合物への極めて良好な可溶性および分散性を有
 する。式 I で表される染料は、したがって親油性である。色は、高い光堅牢度、熱および
 p H 安定性によって、ならびに高い色の強度および強度な蛍光特性によって識別される。
 式 I で表される化合物は、それら自体同様に光変色せず (light-fast)、熱安定性である。
 式 I で表される化合物のさらなる利点は、表面に対する、特にケラチン含有表面、例えば
 皮膚、毛髪または爪に対するそれらの高い染色性である。さらなる染色可能な表面または
 基材の例は、紙、綿、羊毛、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリ
 アミド、セルロースまたはガラスに基づくプラスチックを含み、ここで染料を基材製造の
 間に加えることができるか、または基材をその後染色することができる。

30

【 0 0 5 2 】

本発明は、したがってさらに、上に記載したかまたは好ましく記載した式 I で表される
 化合物の染料としての使用に関し、ここで放棄によって除外された化合物の使用もまた、
 包含される。

一般的に、放棄によって除外された化合物は、これらの化合物の調製またはその使用を
 議論する場合には、式 I で表される化合物の用語によって包含される。

【 0 0 5 3 】

式 I で表される化合物の親油性を、親水性であるさらなる置換基 R^2 、例えば $COOH$
 基、 SO_3H 基またはそれらの対応する塩生成基、例えば $-COOK$ 、 $-SO_3K$ を
 導入することにより変化させることができ、ここでカチオン K は、好ましくはアンモニ
 ウムイオンまたはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属カチオン、例えば Na^+ 、 K^+
 、 Mg^{2+} もしくは Ca^{2+} である。

40

染料は、皮膚、毛髪を染色するために、あるいは化粧品、医薬もしくは皮膚用製剤また
 は家庭用品を着色するために特に適している。

【 0 0 5 4 】

式 I で表される化合物のさらなる好ましい使用は、可視光線による光による老化に対す
 る皮膚および毛髪の保護である。この点における科学的知識は、例えば Zastrow et al, S
 kin Pharmacol. Physiol 2009, 22, 31-44 に記載されている。この理由のために、理想的
 な場合において全 UV および V i s 領域を対象にすることができる広帯域保護系を生成す
 るために、製剤において既知の UV B および UV A フィルターと組み合わせることが、特

50

に好ましい。

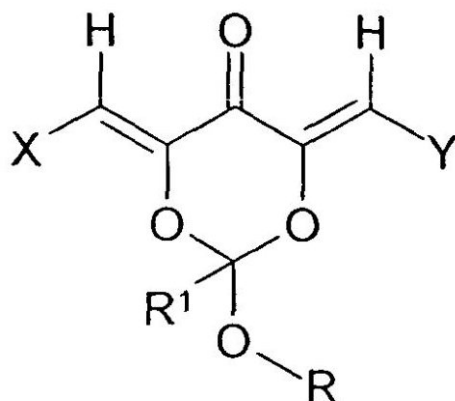
【0055】

本発明は、したがってさらに、上に記載したかまたは好ましく記載した式 I で表される化合物の、特に可視光線による光による老化に対する皮膚および毛髪のプロテクションのための使用に関する。

【0056】

本発明はまた、式 I

【化 6】



10

20

式中、

R は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、

R¹ は、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、

X および Y は、各々、互いに独立して、

5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R² によって単置換もしくは多置換されているアリールまたはヘテロアリール基、あるいは 5 ~ 24 個の環原子を有し、非置換であるか、または R² によって単置換もしくは多置換されているアリールおよび / またはヘテロアリール基を示し、ここでこの基中のアリールおよび / またはヘテロアリール基は、各々、互いに独立して、単独で、または複数で、単結合、二重結合、共役二重結合、C 原子によって、または式 (CHR⁴)_n - (Het)_o - (CHR⁴)_p で表される単位によって結合しており、

30

【0057】

R² は、各場合において、各出現において互いに独立して、D、Hal、アルキル、OH、O-アルキル、O-アリール、S-アルキル、NH₂、NHアルキル、N(アルキル)₂、N(アリール)₂、シクロアルキル、O-シクロアルキル、S-シクロアルキル、NH-シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基あるいは 2 ~ 20 個の C 原子および少なくとも 1 つの三重結合および任意に 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

40

【0058】

R³ は、各場合において互いに独立して、H、D、OH、アルキル、アリール、シクロアルキル、Oアルキル、Oアリールまたは O-シクロアルキルを示し、

R⁴ は、各場合において、各出現において互いに独立して、H、D、Hal、アルキル、OH、O-アルキル、O-アリール、S-アルキル、NH₂、NHアルキル、N(アルキル)₂、N(アリール)₂、シクロアルキル、O-シクロアルキル、S-シクロアルキル、NH-シクロアルキル、N(シクロアルキル)₂、CN、NO₂、Si(アルキル)₃、B(OR³)₂、C(O)R³、C(O)₂R³、P(O)(R³)₂、S(O)R³、S(O)₂R³、2 ~ 20 個の C 原子および 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルケニル基、あるいは 2 ~ 20 個の C 原子および少なくとも 1 つの三

50

重結合および任意に 1 つまたは 2 つ以上の二重結合を有する直鎖状または分枝状アルキニル基を示し、

【0059】

アルキルは、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示し、それは、ハロゲンによって部分的に、または完全に置換されていてもよく、

シクロアルキルは、3 ~ 7 個の C 原子を有する環状の飽和の、または部分的に不飽和のシクロアルキル基を示し、

アリールは、6 ~ 10 個の C 原子を有するアリール基を示し、それは、アルキル、O アルキル、N (アルキル)₂ または Hal によって単置換または多置換されていてもよく、

【0060】

10

Hal は、F、Cl、Br または I を示し、

Het は、O、S、-N=N-、NH または NR² を示し、

n は、0 ~ 5 の整数を示し、

o は、0 または 1 を示し、

p は、0 ~ 5 の整数を示し、

n + o + p は、少なくとも 1 の数を示す、

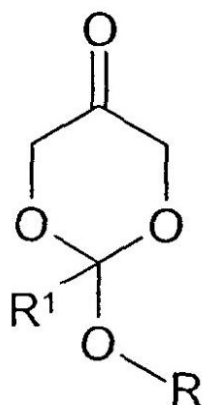
で表される化合物の調製方法であって、

【0061】

式 II

【化 7】

20

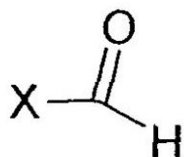


II

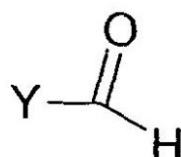
30

式中、R および R¹ は、上に示したかまたは好ましく示した意味を有する、
で表される化合物を、式 III a および / または III b

【化 8】



IIIa



IIIb

40

式中、X および Y は、上に示したかまたは好ましく示した意味を有する、
で表される化合物と反応させる

ことを特徴とする、前記方法に関する。

【0062】

式 II で表される化合物と式 III a または III b で表される少なくとも 1 種の化合物との前記反応を、一般的に合成化学の領域における当業者に知られているマイケル付加の条件に従って行う。当該反応には、一般的に強塩基、例えば水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、またはリチウムジイソプロピルアミドなどの強有機塩基の存在が必要である。好ましいのは、アルカリ金属水酸化物の使用である。

50

式ⅠⅠⅠaまたはⅠⅠⅠbで表される少なくとも1種のアルデヒドを、一般的に過剰において、しかし式ⅠⅠで表される化合物に関して少なくとも1当量で使用する。式Ⅰで表される非対称の化合物を調製するのが所望される場合には、式ⅠⅠⅠaおよび/またはⅠⅠⅠbで表される2種のアルデヒドの混合物を、加える。2種のアルデヒドの反応速度が大幅に異なる場合には、式ⅠⅠⅠaおよび/またはⅠⅠⅠbで表される対応するアルデヒドを、それらの速度論に従って個々に計量して加えることができる。

【0063】

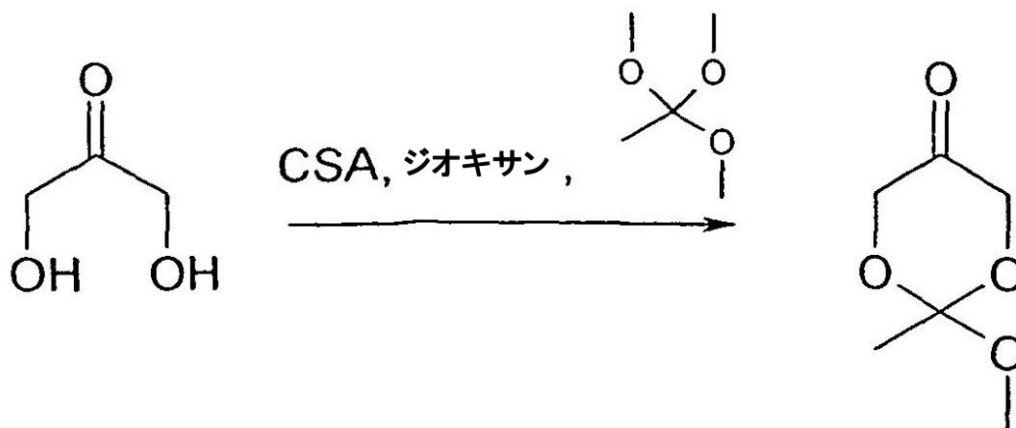
恐らく式Ⅰで表される単離された化合物を生成する式Ⅰで表される化合物のあらゆる混合物の分離が、慣用の方法を使用して可能である。

上述の方法を、好ましくは0 ~ 150 の温度で、特に好ましくは使用する溶媒の沸点で行う。前記反応のための好適な溶媒は、アルコール、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、ならびに他の有機溶媒、例えばジオキサン、tert-ブチルメチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルムおよびトルエンである。当該反応を、好ましくはエタノール中で行う。

【0064】

上に記載した式ⅠⅠで表される化合物は、商業的に入手できるか、またはJACS, 1997, 119, 2795-2803中の公表に基づいて調製することができる。ジヒドロキシアセトンと、一般的に触媒としての樟脳スルホン酸および例えば式 $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OR})_3$ で表され、式中Rが上述の意味の1つを有する対応するアセテート、例えばトリメトキシオルトアセテートと反応させる。以下の反応スキームに従うトリメトキシオルトアセテートとの反応の場合において、2-メチル-2-メトキシ-1,3-ジオキサン-5-オンが生成する。

【化9】



【0065】

他のオルトエステルの使用によって、また式ⅠⅠで表される他の化合物を合成することが可能になる。例えば商業的に入手可能であるトリメチルオルトバレレートと、ジヒドロキシアセトンと反応させ、式ⅠⅠで表され、式中 $\text{R}^1 = \text{C}_4\text{H}_9$ およびR = メチルである化合物を得ることができる。商業的に入手できないオルトエステルをオルトエステルに、それらの対応するアミドまたはシアニドから、対応するイミドエステルへの変換およびその後のアルコール分解によって変換することができる。

【0066】

式ⅠⅠⅠaまたはⅠⅠⅠbで表されるアルデヒドは、一般的に商業的に入手できるか、または既知の方法によって、例えば対応するグリニャール化合物のギ酸エチル(HCO_2Et)との反応によって調製することができる。

上に概説した方法によって調製した式Ⅰで表される化合物を、当業者に十分知られている極めて広範囲の精製方法によって、例えばクロマトグラフィーまたは再結晶によって精製することができる。

【0067】

式 I で表される化合物の塩への変換を、式 I で表される化合物が塩に変換することができる置換基 R^2 、例えば $COOH$ または SO_3H 基を担持する場合には、例えば、極性溶媒中の、例えばメタノール、エタノールまたはイソプロパノール中のアルカリまたはアルカリ土類金属水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩の添加によって行う。

【0068】

特に Hal または $B(OR_3)_2$ の群から選択された置換基 R^2 を担持する上に記載した本発明の式 I で表される化合物を、例えば、対応する共役した、部分的に共役した、または共役していないポリマー、オリゴマーの製造のためのモノマーとして、またはまた dendrimer の核として使用することができる。ここでの重合を、好ましくはハロゲン官能性によって行う。このさらなる変換のために好ましい置換基 R^2 は、 Cl 、 Br 、 I 、 $B(OH)_2$ または、アルキルが好ましくは 1 ~ 4 個の C 原子を有する直鎖状または分枝状アルキル基を示す対応するホウ酸エステル $B(Oアルキル)_2$ 、極めて特に好ましくは $B(OMethyl)_2$ である。

10

【0069】

本発明は、したがってさらに、式 I で表される 1 種または 2 種以上の化合物を含む共役した、部分的に共役した、および共役していないポリマー、オリゴマーまたは dendrimer に関し、ここで式 I で表される少なくとも 1 種の化合物とポリマー、オリゴマーまたは dendrimer との間の結合部位は、式 I で表される化合物の少なくとも 1 つのラジカル R^2 が反応の前に位置していた位置にある。

20

【0070】

これらのポリマーは、さらなる繰り返し単位を含んでもよい。これらのさらなる繰り返し単位は、好ましくは、フルオレン（例えば EP 842208 または WO 00/22026 による）、スピロビフルオレン（例えば EP 707020、EP 894107 または EP 04028865.6 による）、トリアリールアミン、パラ - フェニレン（例えば WO 92/18552 による）、カルバゾール（例えば WO 04/070772 および WO 04/113468 による）、チオフェン（例えば EP 1028136 による）、ジヒドロフェナントレン（例えば WO 05/014689 による）、インデノフルオレン（例えば WO 04/041901 および WO 04/113412 による）、芳香族ケトン（例えば WO 05/040302 による）、フェナントレン（例えば WO 05/104264 による）および / または金属錯体、特にオルトメタレートされた (ortho-metallated) イリジウム錯体からなる群から選択される。ここで、ポリマーがまた前述の群の 1 つまたは 2 つ以上から選択された複数の異なる繰り返し単位を含んでもよいことを、明確に指摘するべきである。

30

【0071】

本発明はさらに、少なくとも 1 種の式 I で表される化合物を含む調製物に関する。

本発明の意味において、組成物または処方物の用語をまた、調製物の用語と共に同義的に使用する。

【0072】

当該調製物は、前記の所要の、または任意の構成要素を含む (include) かまたは含み (comprise)、本質的にそれからなるか、またはそれからなってもよい。調製物中で使用することができるすべての化合物または構成成分は、知られており、商業的に入手できるか、または既知の方法によって合成することができる。

40

【0073】

式 I で表される少なくとも 1 種の化合物に加えて、ここでの調製物は、化粧品、医薬、皮膚用製剤または家庭用品に適している担体を含んでもよい。好適な担体材料を、以下に記載する。

【0074】

本発明はまた、このタイプの調製物の調製方法であって、式 I で表される少なくとも 1 種の化合物を、化粧品、医薬、皮膚用製剤または家庭用品に適している少なくとも 1 種の担体ならびに任意に補助剤および / または充填剤と混合、特に分散および / または乳化および / または溶解することを特徴とする、前記方法に関する。

50

好適な補助剤または充填剤を、以下に記載する。

【0075】

式Iで表される化合物は、皮膚または毛髪を染色するのに適している染料であり、したがってまた着色剤の構成要素であり得る。

【0076】

上に記載したかまたは好ましく記載した式Iで表される化合物を、好ましい用途において、例えば着色されたセット組成物、風乾着色ローション、風乾着色フォーム、着色されたリンス、着色されたゲルまたは着色されたクリームから選択された、ケラチン含有繊維を染色するための、特にヒトの毛髪を染色するための組成物中で使用することができる。しかしながら、それらはまた、永久的な毛髪染色のための組成物中に、例えば複数構成成分系において存在してもよい。

10

【0077】

ケラチン含有繊維は、好ましくはヒトの毛髪、羊毛、生皮または羽毛を意味するものと解釈される。しかしながら、本発明の化合物は、原理的にまた他の天然の繊維、例えば綿、ジュート、サイザル麻、リンネルもしくは絹を染色するのに、または改変された天然の繊維、例えば再生セルロース、ニトロ、アルキルもしくはヒドロキシアルキルもしくはアセチルセルロースを染色するのに適している。ケラチン含有繊維は、特に好ましくはヒトの毛髪である。

【0078】

上に記載したケラチン含有繊維を染色するための対応する組成物は、好ましくは式Iで表される化合物（単数または複数）を、各場合において全組成物を基準として0.01重量%より高く、10重量%より低い量において含む。ケラチン含有繊維を染色するための好ましい組成物は、それらが式Iで表される化合物（単数または複数）を、各場合において全組成物を基準として0.05～5重量%、好ましくは0.1～2.5重量%、特に好ましくは0.25～1.5重量%および特に0.4～1重量%の量において含むことを特徴とする。

20

【0079】

式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む対応する組成物は、上に記載したケラチン含有繊維、特にヒトの毛髪の色を変化させる作用を奏する。色変化は、単に式Iで表される化合物（単数または複数）に起因して起こり得るが、組成物はまた、さらにさらなる色変化物質、例えばさらなる直接染料および/または酸化着色剤を含んでもよい。

30

【0080】

上に記載した式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む、ケラチン含有繊維を染色するための組成物を、単一成分組成物として、二成分組成物として、または三成分組成物として処方し、かつ相応して使用することができる。複数成分系中での分離は、特に含有物の不適合性が予期されるかまたは懸念されるべきである場合に適切である。そのような系の場合において、使用するべき組成物を、消費者によって適用の直前に構成成分を混合することによって調製する。

【0081】

本発明はさらに、ケラチン含有繊維を染色するための方法であって、上に記載したかまたは好ましいと記載した式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む、ケラチン含有繊維を染色するための組成物を、ケラチン含有繊維に、毎日少なくとも1回または少なくとも2回もしくは多数回連続的に適用し、繊維上に暫くの間、通常約20～45分間残留させ、その後再び洗浄除去するか、またはシャンプーを使用して洗浄する、前記方法に関する。

40

【0082】

しかしながら、ケラチン含有繊維の前処理を行い、次に式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む組成物を適用することがまた、可能である。

さらに、例えばさらなる色適合を行うことができるために、式Iで表される少なくとも1種の化合物を含む組成物は、さらなる酸化染料構成成分を含んでもよい。

50

【 0 0 8 3 】

発色剤構成成分によって、一般的に発色剤の化学的ラジカルの少なくとも1つの置換が、顕色剤構成成分の酸化した形態によって可能になる。共有結合が、ここで発色剤構成成分と顕色剤構成成分との間で形成する。発色剤は、好ましくは(i)任意に置換されたアミノ基および/または(ii)水酸基から選択された、環上に少なくとも2つの基を担持する環状化合物である。これらの基は、二重結合系によって共役にある。環状化合物が6員環である場合には、前記基は、好ましくは互いに対してオルト位またはメタ位に位置する。

【 0 0 8 4 】

顕色剤構成成分および発色剤構成成分を、一般的にここで、互いに対してほぼモル量において使用する。モルでの使用がまた有利であることが明らかになっている場合には、ある程度の過剰の個々の酸化染料前駆体は、不利ではなく、顕色剤構成成分および発色剤構成成分が1:0.5~1:3、特に1:1~1:2のモル比にあり得ることを意味する。

【 0 0 8 5 】

顕色剤タイプの好適な酸化染料構成成分は、p-フェニレンジアミンおよびその誘導体である。好適なp-フェニレンジアミンは、p-フェニレンジアミン、p-トリレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-p-フェニレンジアミン、4-アミノ-3-メチル-(N,N-ジエチル)アニリン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-(1,2-ジヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-フルオロ-p-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-p-フェニレンジアミン、N-エチル-N-2-ヒドロキシエチル-p-フェニレンジアミン、N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-p-フェニレンジアミン、2-(2-ヒドロキシエチルオキシ)-p-フェニレンジアミン、2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミン、2-(2-アセチルアミノエチルオキシ)-p-フェニレンジアミン、N-(2-メトキシエチル)-p-フェニレンジアミン、N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-N-[3-(1H-イミダゾール-1-イル)プロピル]アミン、5,8-ジアミノベンゾ-1,4-ジオキサンおよびその生理学的に耐容される塩によって形成された群からの1種または2種以上の化合物から選択される。

【 0 0 8 6 】

さらなる好適なp-フェニレンジアミン誘導体は、p-フェニレンジアミン、p-トリレンジアミン、2-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、2-(1,2-ジヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-N-[3-(1H-イミダゾール-1-イル)プロピル]アミン、2-メトキシメチル-p-フェニレンジアミンおよびこれらの化合物の生理学的に耐容される塩の群からの少なくとも1種の化合物から選択される。

【 0 0 8 7 】

使用することができるさらなる好適な顕色剤構成成分は、アミノおよび/または水酸基によって置換された少なくとも2つの芳香環を含む化合物である。さらなる好適な顕色剤構成成分は、特にN,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス-(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパン-2-オール、N,N'-ビス-(2-

10

20

30

40

50

ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス - (4' - アミノフェニル) エチレンジアミン、N, N' - ビス - (4' - アミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N' - ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス - (4' - アミノフェニル) テトラメチレンジアミン、N, N' - ビス - (4 - (メチルアミノ) フェニル) テトラメチレンジアミン、N, N' - ジエチル - N, N' - ビス - (4' - アミノ - 3' - メチルフェニル) エチレンジアミン、ビス - (2 - ヒドロキシ - 5 - アミノフェニル) メタン、N, N' - ビス - (4' - アミノフェニル) - 1, 4 - ジアザシクロヘプタン、N, N' - ビス - (2 - ヒドロキシ - 5 - アミノベンジル) ピペラジン、N - (4' - アミノフェニル) - p - フェニレンジアミンおよび 1, 10 - ビス - (2', 5' - ジアミノフェニル) - 1, 4, 7, 10 - テトラオキサデカンならびにそれらの生理学的に耐容される塩によって形成される群からの少なくとも 1 種の化合物から選択される。

10

【 0088 】

さらなる好適な二環式の顕色剤構成成分は、N, N' - ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス - (4 - アミノフェニル) - 1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オール、ビス - (2 - ヒドロキシ - 5 - アミノフェニル) メタン、1, 3 - ビス - (2, 5 - ジアミノフェノキシ) プロパン - 2 - オール、N, N' - ビス - (4 - アミノフェニル) - 1, 4 - ジアザシクロヘプタン、1, 10 - ビス - (2, 5 - ジアミノフェニル) - 1, 4, 7, 10 - テトラオキサデカンまたはこれらの化合物の生理学的に耐容される塩の 1 種から選択される。

20

【 0089 】

さらに、p - アミノフェノール誘導体またはその生理学的に耐容される塩の 1 種を顕色剤構成成分として使用することが、可能であり得る。好ましい p - アミノフェノールは、p - アミノフェノール、N - メチル - p - アミノフェノール、4 - アミノ - 3 - メチルフェノール、4 - アミノ - 3 - フルオロフェノール、2 - ヒドロキシメチルアミノ - 4 - アミノフェノール、4 - アミノ - 3 - ヒドロキシメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェノール、4 - アミノ - 2 - メチルフェノール、4 - アミノ - 2 - ヒドロキシメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - メトキシメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - アミノメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - (2 - ヒドロキシエチルアミノメチル) フェノール、4 - アミノ - 2 - (1, 2 - ジヒドロキシエチル) フェノール、4 - アミノ - 2 - フルオロフェノール、4 - アミノ - 2 - クロロフェノール、4 - アミノ - 2, 6 - ジクロロフェノール、4 - アミノ - 2 - (ジエチルアミノメチル) フェノールおよびそれらの生理学的に耐容される塩である。特に好ましい化合物は、p - アミノフェノール、4 - アミノ - 3 - メチルフェノール、4 - アミノ - 2 - アミノメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - (1, 2 - ジヒドロキシエチル) フェノールおよび 4 - アミノ - 2 - (ジエチルアミノメチル) フェノールである。

30

【 0090 】

さらに、顕色剤構成成分を、o - アミノフェノールおよびその誘導体、例えば 2 - アミノ - 4 - メチルフェノール、2 - アミノ - 5 - メチルフェノールまたは 2 - アミノ - 4 - クロロフェノールから選択することができる。

40

【 0091 】

さらに、顕色剤構成成分を、複素環式顕色剤構成成分から、例えばピリミジン誘導体、ピラゾール誘導体、ピラゾロピリミジン誘導体またはそれらの生理学的に耐容される塩から選択することができる。好ましいピリミジン誘導体は、特に化合物 2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジン、4 - ヒドロキシ - 2, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2 - ジメチルアミノ - 4, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2, 4 - ジヒドロキシ - 5, 6 - ジアミノピリミジンおよび 2, 5, 6 - トリアミノピリミジンである。

【 0092 】

さらなる好適なピラゾール誘導体は、4, 5 - ジアミノ - 1 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピラゾール、3, 4 - ジアミノピラゾール

50

、4, 5 - ジアミノ - 1 - (4' - クロロベンジル) ピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1, 3 - ジメチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - フェニルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - メチル - 3 - フェニルピラゾール、4 - アミノ - 1, 3 - ジメチル - 5 - ヒドラジノピラゾール、1 - ベンジル - 4, 5 - ジアミノ - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - t - ブチル - 1 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - t - ブチル - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - (4 - メトキシフェニル) ピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 1 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - メチルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - ヒドロキシメチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4, 5 - ジアミノ - 3 - メチル - 1 - イソプロピルピラゾール、4 - アミノ - 5 - (2 - アミノエチル) アミノ - 1, 3 - ジメチルピラゾール、およびそれらの生理学的に耐容される塩から選択された化合物であるが、特に 4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピラゾールである。

【0093】

好適なピラゾロピリミジンは、特にピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジンであり、ここで好ましいピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジンは、ピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン、2, 5 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン、ピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 5 - ジアミン、2, 7 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 5 - ジアミン、3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 7 - オール、3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 5 - オール、2 - (3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 7 - イルアミノ) エタノール、2 - (7 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3 - イルアミノ) エタノール、2 - [(3 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 7 - イル) - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] エタノール、2 - [(7 - アミノピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3 - イル) - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ] エタノール、5, 6 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン、2, 6 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 3, 7 - ジアミン、3 - アミノ - 7 - ジメチルアミノ - 2, 5 - ジメチルピラゾロ [1, 5 - a] ピリミジンならびにそれらの生理学的に耐容される塩およびそれらの互変異性型から選択される。

【0094】

さらなる好適な顕色剤構成成分は、p - フェニレンジアミン、p - トリレンジアミン、2 - (2 - ヒドロキシエチル) - p - フェニレンジアミン、2 - (1, 2 - ジヒドロキシエチル) - p - フェニレンジアミン、N, N - ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - p - フェニレンジアミン、2 - メトキシメチル - p - フェニレンジアミン、N - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) - N - [3 - (1H - イミダゾール - 1 - イル) プロピル] アミン、N, M - ビス - (2 - ヒドロキシエチル) - N, N' - ビス - (4 - アミノフェニル) - 1, 3 - ジアミノプロパン - 2 - オール、ビス - (2 - ヒドロキシ - 5 - アミノフェニル) メタン、1, 3 - ビス - (2, 5 - ジアミノフェノキシ) プロパン - 2 - オール、N, N' - ビス - (4 - アミノフェニル) - 1, 4 - ジアザシクロヘプタン、1, 10 - ビス - (2, 5 - ジアミノフェニル) - 1, 4, 7, 10 - テトラオキサデカン、p - アミノフェノール、4 - アミノ - 3 - メチルフェノール、4 - アミノ - 2 - アミノメチルフェノール、4 - アミノ - 2 - (1, 2 - ジヒドロキシエチル) フェノールおよび 4 - アミノ - 2 - (ジエチルアミノメチル) フェノール、4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピラゾール、2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジン、4 - ヒドロキシ - 2, 5, 6 - トリアミノピリミジン、2 - ヒドロキシ - 4, 5, 6 - トリアミノピリミジンによって形成される群からの少なくとも 1 種の化合物、ならびにこれらの化合物の生理学的に耐容される塩から選択される。

【0095】

ここでのさらなる好適な顕色剤構成成分は、p - トリレンジアミン、2 - (2 - ヒドロ

10

20

30

40

50

キシエチル) - p - フェニレンジアミン、2 - メトキシメチル - p - フェニレンジアミン、N - (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) - N - [3 - (1H - イミダゾール - 1 - イル) プロピル] アミンおよび / または 4, 5 - ジアミノ - 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピラゾールならびにそれらの生理学的に耐容される塩である。

【0096】

顕色剤構成成分を、好ましくは、各場合において全着色剤を基準として 0.0001 ~ 10 重量%、好ましくは 0.001 ~ 5 重量%の量において使用する。

【0097】

発色剤タイプの好適な酸化染料構成成分は、好ましくは、m - アミノフェノールおよび / もしくはその誘導体、m - ジアミノベンゼンおよび / もしくはその誘導体、o - ジアミノベンゼンおよび / もしくはその誘導体、o - アミノフェノールおよび / もしくはその誘導体、少なくとも 1 つの水酸基を含むナフタレン誘導体、ジもしくはトリヒドロキシベンゼンおよび / もしくはその誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、モノヒドロキシインドール誘導体および / もしくはモノアミノインドール誘導体、モノヒドロキシインドリン誘導体および / もしくはモノアミノインドリン誘導体、ピラゾロン誘導体、例えば 1 - フェニル - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン、モルホリン誘導体、例えば 6 - ヒドロキシベンゾモルホリンもしくは 6 - アミノベンゾモルホリン、キノキサリン誘導体、例えば 6 - メチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキノキサリン、ならびに / またはこれらの群の 1 つもしくは 2 つ以上からの 2 種もしくは 3 種以上の化合物の混合物から選択される。

【0098】

使用することができるさらなる発色剤構成成分、例えば m - アミノフェノールまたはその誘導体は、好ましくは、3 - アミノフェノール、5 - アミノ - 2 - メチルフェノール、N - シクロペンチル - 3 - アミノフェノール、3 - アミノ - 2 - クロロ - 6 - メチルフェノール、2 - ヒドロキシ - 4 - アミノフェノキシエタノール、2, 6 - ジメチル - 3 - アミノフェノール、3 - トリフルオロアセチルアミノ - 2 - クロロ - 6 - メチルフェノール、5 - アミノ - 4 - クロロ - 2 - メチルフェノール、5 - アミノ - 4 - メトキシ - 2 - メチルフェノール、5 - (2' - ヒドロキシエチル) アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - ジエチルアミノフェノール、N - シクロペンチル - 3 - アミノフェノール、1, 3 - ジヒドロキシ - 5 - (メチルアミノ) ベンゼン、3 - エチルアミノ - 4 - メチルフェノール、2, 4 - ジクロロ - 3 - アミノフェノールおよびその生理学的に耐容される塩によって形成される群からの少なくとも 1 種の化合物から選択される。

【0099】

使用することができるさらなる発色剤構成成分、例えば 3 - ジアミノベンゼンまたはその誘導体は、好ましくは、m - フェニレンジアミン、2 - (2, 4 - ジアミノフェノキシ) エタノール、1, 3 - ビス(2, 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン、1 - メトキシ - 2 - アミノ - 4 - (2' - ヒドロキシエチルアミノ) ベンゼン、1, 3 - ビス(2, 4 - ジアミノフェニル) プロパン、2, 6 - ビス(2' - ヒドロキシエチルアミノ) - 1 - メチルベンゼン、2 - (3 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4 - メトキシ - 5 - メチルフェニル} アミノ) エタノール、2 - (3 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 2 - メトキシ - 5 - メチルフェニル} アミノ) エタノール、2 - (3 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4, 5 - ジメチルフェニル} アミノ) エタノール、2 - [3 - モルホリン - 4 - イルフェニル) アミノ] エタノール、3 - アミノ - 4 - (2 - メトキシエトキシ) - 5 - メチルフェニルアミン、1 - アミノ - 3 - ビス - (2' - ヒドロキシエチル) アミノベンゼンおよびそれらの生理学的に耐容される塩によって形成される群からの少なくとも 1 種の化合物から選択される。

【0100】

使用することができるさらなる発色剤構成成分、例えば o - ジアミノベンゼンまたはそれらの誘導体は、好ましくは、3, 4 - ジアミノ安息香酸および 2, 3 - ジアミノ - 1 - メチルベンゼンによって形成される群からの少なくとも 1 種の化合物ならびにそれらの生理学的に耐容される塩から選択される。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 1 】

使用することができるさらなる発色剤構成成分、例えばジまたはトリヒドロキシベンゼンおよびそれらの誘導体は、レゾルシノール、レゾルシノールモノメチルエーテル、2 - メチルレゾルシノール、5 - メチルレゾルシノール、2 , 5 - ジメチルレゾルシノール、2 - クロロレゾルシノール、4 - クロロレゾルシノール、ピロガロールおよび1 , 2 , 4 - トリヒドロキシベンゼンによって形成された群からの少なくとも1種の化合物から選択される。

【 0 1 0 2 】

使用することができるさらなる発色剤構成成分、例えばピリジン誘導体は、2 , 6 - ジヒドロキシピリジン、2 - アミノ - 3 - ヒドロキシピリジン、2 - アミノ - 5 - クロロ - 3 - ヒドロキシピリジン、3 - アミノ - 2 - メチルアミノ - 6 - メトキシピリジン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 3 , 4 - ジメチルピリジン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 4 - メチルピリジン、2 , 6 - ジアミノピリジン、2 , 3 - ジアミノ - 6 - メトキシピリジン、3 , 5 - ジアミノ - 2 , 6 - ジメトキシピリジン、3 , 4 - ジアミノピリジン、2 - (2 - メトキシエチル) アミノ - 3 - アミノ - 6 - メトキシピリジン、2 - (4 ' - メトキシフェニル) アミノ - 3 - アミノピリジンおよびそれらの生理学的に耐容される塩によって形成される群からの少なくとも1種の化合物から選択される。

10

【 0 1 0 3 】

発色剤構成成分として適する少なくとも1つの水酸基を含むナフタレン誘導体は、1 - ナフトール、2 - メチル - 1 - ナフトール、2 - ヒドロキシメチル - 1 - ナフトール、2 - ヒドロキシエチル - 1 - ナフトール、1 , 3 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 5 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 6 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 8 - ジヒドロキシナフタレン、2 , 7 - ジヒドロキシナフタレンおよび2 , 3 - ジヒドロキシナフタレンによって形成される群からの少なくとも1種の化合物から選択される。

20

【 0 1 0 4 】

発色剤構成成分として適するインドール誘導体は、4 - ヒドロキシインドール、6 - ヒドロキシインドールおよび7 - ヒドロキシインドールならびにそれらの生理学的に耐容される塩から選択される。

発色剤構成成分として適するインドリン誘導体は、好ましくは、4 - ヒドロキシインドリン、6 - ヒドロキシインドリンおよび7 - ヒドロキシインドリンならびにそれらの生理学的に耐容される塩から選択される。

30

【 0 1 0 5 】

発色剤構成成分として適するピリミジン誘導体は、4 , 6 - ジアミノピリミジン、4 - アミノ - 2 , 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - ヒドロキシピリミジン、2 , 4 , 6 - トリヒドロキシピリミジン、2 - アミノ - 4 - メチルピリミジン、2 - アミノ - 4 - ヒドロキシ - 6 - メチルピリミジンおよび4 , 6 - ジヒドロキシ - 2 - メチルピリミジンによって形成される群からの少なくとも1種の化合物ならびにそれらの生理学的に耐容される塩から選択される。

【 0 1 0 6 】

好適な発色剤構成成分は、3 - アミノフェノール、5 - アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノ - 2 - クロロ - 6 - メチルフェノール、2 - ヒドロキシ - 4 - アミノフェノキシエタノール、5 - アミノ - 4 - クロロ - 2 - メチルフェノール、5 - (2 - ヒドロキシエチル) アミノ - 2 - メチルフェノール、2 , 4 - ジクロロ - 3 - アミノフェノール、2 - アミノフェノール、3 - フェニレンジアミン、2 - (2 , 4 - ジアミノフェノキシ) エタノール、1 , 3 - ビス (2 , 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン、1 - メトキシ - 2 - アミノ - 4 - (2 - ヒドロキシエチルアミノ) ベンゼン、1 , 3 - ビス (2 , 4 - ジアミノフェニル) プロパン、2 , 6 - ビス (2 ' - ヒドロキシエチルアミノ) - 1 - メチルベンゼン、2 - ({ 3 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4 - メトキシ - 5 - メチルフェニル } アミノ) エタノール、2 - ({ 3 - [(2 - ヒドロキシエチルアミノ) - 2

40

50

- メトキシ - 5 - メチルフェニル } アミノ) エタノール、2 - ({ 3 - [(2 - ヒドロキシエチル) アミノ] - 4 , 5 - ジメチルフェニル } アミノ) エタノール、2 - [3 - モルホリン - 4 - イルフェニル) アミノ] エタノール、3 - アミノ - 4 - (2 - メトキシエトキシ) - 5 - メチルフェニルアミン、1 - アミノ - 3 - ビス - (2 - ヒドロキシエチル) アミノベンゼン、レゾルシノール、2 - メチルレゾルシノール、4 - クロロレゾルシノール、1 , 2 , 4 - トリヒドロキシベンゼン、2 - アミノ - 3 - ヒドロキシピリジン、3 - アミノ - 2 - メチルアミノ - 6 - メトキシピリジン、2 , 6 - ジヒドロキシ - 3 , 4 - ジメチルピリジン、3 , 5 - ジアミノ - 2 , 6 - ジメトキシピリジン、1 - フェニル - 3 - メチルピラゾール - 5 - オン、1 - ナフトール、1 , 5 - ジヒドロキシナフタレン、2 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、1 , 8 - ジヒドロキシナフタレン、4 - ヒドロキシインドール、6 - ヒドロキシインドール、7 - ヒドロキシインドール、4 - ヒドロキシインドリン、6 - ヒドロキシインドリン、7 - ヒドロキシインドリンまたはこれらの化合物の混合物またはそれらの生理学的に耐容される塩から選択される。

【 0 1 0 7 】

特に好ましいのは、ここでレゾルシノール、2 - メチルレゾルシノール、5 - アミノ - 2 - メチルフェノール、3 - アミノフェノール、2 - (2 , 4 - ジアミノフェノキシ) エタノール、1 , 3 - ビス - (2 , 4 - ジアミノフェノキシ) プロパン、1 - メトキシ - 2 - アミノ - 4 - (2 ' - ヒドロキシエチルアミノ) ベンゼン、2 - アミノ - 3 - ヒドロキシピリジンおよび 1 - ナフトールならびにそれらの生理学的に耐容される塩の 1 種である。

【 0 1 0 8 】

発色剤構成成分を、好ましくは、各場合において全組成物を基準として 0 . 0 0 0 1 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 5 重量 % の量において使用する。

【 0 1 0 9 】

さらに、本発明の組成物は、少なくとも 1 種のさらなる直接染料を含んでもよい。これらは、毛髪上に直接吸着され、色の形成のための酸化的方法を必要としない染料である。直接染料は、通常ニトロフェニレンジアミン、ニトロアミノフェノール、アゾ染料、アントラキノンまたはインドフェノールである。

【 0 1 1 0 】

直接染料を、各場合において好ましくは、全調製物を基準として 0 . 0 0 1 ~ 2 0 重量 % の量において使用する。直接染料の総量は、好ましくは多くとも 2 0 重量 % である。

直接染料を、アニオン性、カチオン性および非イオン性直接染料に分類することができる。

【 0 1 1 1 】

好ましいアニオン性直接染料は、国際的名称 (I N C I) または商標名 Acid Yellow 1、Yellow 10、Acid Yellow 23、Acid Yellow 36、Acid Orange 7、Acid Red 33、Acid Red 52、Pigment Red 57:1、Acid Blue 7、Acid Green 50、Acid Violet 43、Acid Black 1 および Acid Black 52 の下で知られている化合物である。

【 0 1 1 2 】

ここでの好ましいカチオン性直接染料は、以下のものである。

(a) カチオン性トリフェニルメタン染料、例えば Basic Blue 7、Basic Blue 26、Basic Violet 2 および Basic Violet 14、

(b) 四級窒素基によって置換された芳香族系、例えば Basic Yellow 57、Basic Red 76、Basic Blue 99、Basic Brown 16 および Basic Brown 17、ならびに

(c) 例えば参照によって本出願中に明確に組み込まれる EP-A2-998 908 の請求項 6 ~ 11 において述べられている、少なくとも 1 個の四級窒素原子を含む複素環を含む直接染料。

【 0 1 1 3 】

好適な非イオン性直接染料は、特に非イオン性ニトロおよびキノン染料ならびに中性ア

ゾ染料である。

使用する直接染料は、さらにまた、例えば赤色ヘナ、中性ヘナ、黒色ヘナ、カモミールの花、ビャクダン、紅茶、セイヨウイソノキ樹皮、セージ、ログウッド、アカネの根、アセンヤクノキ、セダー(sedre)およびアルカンナの根中に存在する、天然起源の染料であり得る。

【0114】

色を変化させるためのさらなる可能性は、いわゆるオキシ染料(oxo dye)前駆体を含む着色剤の使用によって提供される。第1の群のオキシ染料前駆体は、少なくとも1つの反応性カルボニル基を含む化合物である。この第1の群は、構成成分(Oxo1)として知られている。第2の群のオキシ染料前駆体は、CH酸性化合物および第一もしくは第二アミノ基または水酸基を含む化合物によって形成され、次にそれは、第一または第二芳香族アミン、窒素含有複素環式化合物および芳香族ヒドロキシル化合物によって形成される群からの化合物から選択される。

10

【0115】

この第2の群は、構成成分(Oxo2)として知られている。前述の構成成分(Oxo1)および(Oxo2)は、一般的にはそれら自体染料でなく、したがって各々、個々に単独ではケラチン含有繊維を染色するのに適していないと解釈される。組み合わせにおいて、それらは、非酸化的方法における染料、いわゆるオキシ染色を形成する。得られた染色は、いくつかの場合において、酸化染色のものに匹敵するケラチン含有繊維に対する色堅牢度を有する。

20

【0116】

使用するオキシ染料前駆体は、好ましくは以下のものの組み合わせである。

- 少なくとも1つの反応性カルボニル基を含む少なくとも1種の化合物(構成成分(Oxo1))の、少なくとも1種の化合物(構成成分Oxo2)、
- (Oxo2a)CH酸性化合物から、ならびに/あるいは(Oxo2b)第一または第二芳香族アミン、窒素含有複素環式化合物および芳香族ヒドロキシル化合物によって形成される群からの少なくとも1種の化合物から選択された、第一もしくは第二アミノ基または水酸基を含む化合物から選択された化合物との組み合わせ。

30

【0117】

本発明の意味における構成成分(Oxo1)としての反応性カルボニル化合物は、共有結合の形成を伴って構成成分(Oxo2)と反応する反応性基として、少なくとも1つのカルボニル基を含む。好ましい反応性カルボニル化合物は、少なくとも1つのホルミル基および/または少なくとも1つのケト基、特に少なくとも1つのホルミル基を担持する化合物から選択される。さらにまた、本発明において、構成成分(Oxo2)と、誘導体化されたカルボニル基の炭素原子反応性が尚存在するような方法で、反応性カルボニル基が、誘導体化または遮蔽されている化合物の構成成分(Oxo1)として、使用することができる。

【0118】

これらの誘導体は、好ましくは

- a) 付加化合物としてのイミンまたはオキシムの生成を伴うアミンおよびそれらの誘導体の、
- b) 付加化合物としてのアセタールまたはケタールの生成を伴うアルコールの、
- c) 反応性カルボニル化合物のカルボニル基の炭素原子上への、付加化合物(構成成分(Oxo1))は、この場合c)においてアルデヒドから誘導される)としての水和物の生成を伴う水の付加化合物である。

40

【0119】

オキシ染色の目的のために使用される反応性カルボニル構成成分は、極めて特に好ましくはベンズアルデヒドおよび/またはケイ皮アルデヒドおよび/またはナフトアルデヒド

50

および/またはこれらの前述のアルデヒドの少なくとも1種の誘導体であり、それは、特に1つまたは2つ以上のヒドロキシル、アルコキシまたはアミノ置換基を担持する。

【0120】

C H 酸性化合物は、一般的に脂肪族炭素原子に結合した水素原子を担持する化合物であると見なされ、ここで、電子求引性置換基のために、対応する炭素 - 水素結合が活性化される。原理的に、ヒトの目に視覚的に着色される化合物が、構成成分 (O x o 1) の反応性カルボニル化合物との縮合の後に得られる限り、C H 酸性化合物の選択は、非限定的である。本発明において、これらは、好ましくは、芳香族および/または複素環式ラジカルを含むC H 酸性化合物である。次に複素環式ラジカルは、脂肪族または芳香族であってもよい。C H 酸性化合物は、特に好ましくは複素環式化合物、特にカチオン性複素環式化合物から選択される。

10

【0121】

構成成分 (O x o 2 a) のオキソ染料前駆体のC H 酸性化合物は、極めて特に好ましくは2 - (2 - フロイル) アセトニトリル、2 - (5 - ブロモ - 2 - フロイル) アセトニトリル、2 - (5 - メチル - 2 - トリフルオロメチル - 3 - フロイル) アセトニトリル、3 - (2, 5 - ジメチル - 3 - フリル) - 3 - オキソプロパニトリル、2 - (2 - テノイル) アセトニトリル、2 - (3 - テノイル) アセトニトリル、2 - (5 - フルオロ - 2 - テノイル) アセトニトリル、2 - (5 - クロロ - 2 - テノイル) アセトニトリル、2 - (5 - ブロ - 2 - テノイル) アセトニトリル、2 - (2, 5 - ジメチルピロール - 3 - オイル) アセトニトリル、1 H - ベンズイミダゾール - 2 - イルアセトニトリル、1 H - ベンゾチアゾール - 1 - イルアセトニトリル、2 - (ピリド - 2 - イル) アセトニトリル、2, 6 - ビス(シアノメチル)ピリジン、2 - (インドール - 3 - オイル) アセトニトリル、8 - カナセチル - 7 - メトキシ - 4 - メチルクマリン、2 - (キノキサリン - 2 - イル) アセトニトリル、1, 2, 3, 3 - テトラメチル - 3 H - インドリウムヨージド、1, 2, 3, 3 - テトラメチル - 3 H - インドリウムメタンスルホネート、2, 3 - ジメチルベンゾチアゾリウムヨージド、1, 2 - ジヒドロ1, 3 - ジエチル - 4, 6 - ジメチル - 2 - オキソピリミジニウム硫酸水素塩、1, 2 - ジヒドロ - 1, 3, 4, 6 - テトラメチル - 2 - チオキソピリミジニウムクロリド、1, 2 - ジヒドロ - 1, 3 - ジエチル - 4 - メチル - 2 - チオキソピリミジニウム硫酸水素塩、1, 2 - ジヒドロ - 1, 3 - ジプロピル - 4 - メチル - 2 - チオキソピリミジニウムクロリドおよび1, 2 - ジヒドロ - 1, 3 -

20

30

【0122】

さらに、使用する構成成分 (O x o 2 b) は、少なくとも1つの第一もしくは第二アミノ基および/または少なくとも1つの水酸基を含む少なくとも1種の酸化染料前駆体であり得る。好ましくは、好適な代表を、酸化染料前駆体の説明の下で示す。しかしながら、本発明において、構成成分 (O x o 2) の化合物がC H 酸性化合物からのみ選択されるのが、好ましい。

【0123】

構成成分 (O x o 1) および構成成分 (O x o 2) の前述の化合物を、それらを使用する場合には、各場合において好ましくは、100 g の全組成物を基準として0.03 ~ 65 mmol、特に1 ~ 40 mmol の量において使用する。

40

【0124】

上に記載した式 I で表される少なくとも1種の化合物を含む、毛髪を染色するための組成物は、特に好ましくはさらに過酸化水素を含む。ケラチン含有繊維を染色し、任意に同時にライトニング (lightening) するためのこのタイプの組成物は、特に好ましくは、0.5 ~ 15 重量%、好ましくは1 ~ 12.5 重量%、特に好ましくは2.5 ~ 10 重量% および特に3 ~ 6 重量% の過酸化水素 (100% H₂O₂ として計算した) を含むものである。

【0125】

50

過酸化水素をまた、固体担体上へのその付加化合物の形態で 사용할 ことができ、好ましくは過酸化水素自体を使用する。過酸化水素を、溶液として、または例えば過ホウ酸ナトリウム、過炭酸ナトリウム、過炭酸マグネシウム、ナトリウムパーカルバミド、ポリビニルピロリドン nH_2O_2 (n は 0 より大きい正の整数である)、過酸化尿素およびメラミンペルオキシドなどの無機もしくは有機化合物上へ過酸化水素の固体付加化合物の形態で使用する。

【0126】

極めて特に好ましいのは、水性過酸化水素溶液である。過酸化水素溶液の濃度を、一方で法律上の明細書によって、および一方で所望の結果によって決定する；水に溶解した 6 ~ 12 パーセント溶液を、好ましくは使用する。

10

【0127】

基材、例えば毛髪のライトニングするかまたはブリーチ (bleach) することによる色変化のために、少なくとも 1 種のブリーチエンハンサーを、好ましくはさらに、オキシダントに加えて化粧品組成物において使用する。

【0128】

ブリーチエンハンサーを、好ましくは酸化体、特に過酸化水素のブリーチ作用を増大させるために使用する。好適なブリーチエンハンサーは、脂肪族ペルオキシカルボン酸および / もしくは任意に置換された過安息香酸を過加水分解 (perhydrolysis) 条件の下で生じさせる化合物 (B V i)、

20

ならびに / または

(B V - i i) 炭酸塩および / もしくは炭酸水素塩、

ならびに / または

(B V - i i i) 有機炭酸塩、

ならびに / または

(B V - i v) カルボン酸、

ならびに / または

(B V - v) ペルオキシ化合物である。

【0129】

ブリーチエンハンサーは、好ましくはペルオキシ化合物、特に無機ペルオキシ化合物である。ブリーチ増強ペルオキシ化合物は、他の構成成分上への過酸化水素の付加生成物を含まず、過酸化水素自体をも含まない。さらに、ペルオキシ化合物の選択は、いかなる制限も受けない。好ましいペルオキシ化合物は、ペルオキシ二硫酸塩、過硫酸塩、ペルオキシジホスフェート塩 (特にアンモニウムペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、カリウムペルオキシジホスフェート) ならびに過酸化物 (過酸化バリウムおよび過酸化マグネシウムなど) である。

30

【0130】

また組み合わせて使用することができるこれらのペルオキシ化合物の中で、好ましいのは、本発明においてペルオキシ二硫酸塩、特にアンモニウムペルオキシ二硫酸である。好ましいのは、ここで、アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属過硫酸塩、ペルオキシモノスルフェート (peroxomonosulfate) およびペルオキシ二硫酸塩から選択され、さらに 0.01 ~ 2 重量 % の少なくとも 1 種の固体ペルオキシ化合物を含む、ケラチン性繊維を染色し、任意に同時にライトニングするための組成物であり、ここで好ましい組成物は、好ましくはペルオキシ二硫酸ナトリウムおよび / またはペルオキシ二硫酸カリウムおよび / またはアンモニウムペルオキシ二硫酸から選択されたペルオキシ二硫酸塩を含み、かつここで好ましい組成物は、少なくとも 2 種の異なるペルオキシ二硫酸塩を含む。

40

【0131】

特に好ましいのは、さらに過硫酸塩、特に Caro の塩として知られているカリウムペルオキシスルフェート、硫酸水素カリウムおよび硫酸カリウムの混合物である。

ブリーチエンハンサーは、好ましくは、本発明の化粧品組成物中に、各場合において使

50

用できる状態にある組成物の重量を基準として 5 ~ 30 重量 % の量において、特に 8 ~ 20 重量 % の量において存在する。

さらに、着色剤および / またはライトニングする組成物が非イオン発生性 (non-ionogenic) 界面活性物質を含むのが有利であると、明らかになった。

【0132】

好ましいのは、ここで 5 . 0 またはそれより大きい H L B 値を有する界面活性物質である。H L B 値の定義について、Hugo Janistyn, Handbuch der Kosmetika und Riechstoffe [Handbook of Cosmetics and Fragrances], Volume III : Die Koerperpflegemittel [Body-Care Compositions]、第 2 版、Dr Alfred Huethig Verlag Heidelberg, 1973、68 ~ 78 頁および Hugo Janistyn, Taschenbuch der modernen Parfuemerie and Kosmetik [Pocketbook of Modern Perfumery and Cosmetics]、第 4 版、Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m.b.H. Stuttgart, 1974、466 ~ 474 頁ならびにそこに引用された原論文中的コメントを、明確に参照する。

10

【0133】

単純な加工可能性のために、ここでの特に好ましい非イオン発生性界面活性物質は、固体または液体として純粋な形態において商業的に入手できる物質である。この関連における純度の定義は、化学的に純粋な化合物に関しない。代わりに、特に天然生成物の場合において、天然の油脂に基づく生成物の場合において得られる、例えば種々のアルキル鎖長を有する種々の同族体の混合物を使用することが、可能である。また、アルコキシル化生成物の場合において、種々の程度のアルコキシル化の混合物が、通常存在する。この関連における純度の用語は、代わりに、選択した物質が好ましくは溶媒、増量剤および他の随伴物質を含んではならないという事実に関する。

20

【0134】

さらなる構成要素として、本発明の組成物は、毛髪着色剤として塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウムおよび / またはカルバミン酸アンモニウムの群からの少なくとも 1 種のアンモニウム化合物を、全組成物を基準として 0 . 5 ~ 10、好ましくは 1 ~ 5 重量 % の量において含んでもよい。

【0135】

さらに、本発明の着色剤および / またはライトニングする組成物は、さらなる活性化合物、補助剤および添加剤、例えば以下のものを含んでもよい。

30

- 例えばビニルピロリドン - ビニルアクリレートコポリマー、ポリビニルピロリドンおよびビニルピロリドン - 酢酸ビニルコポリマーおよびポリシロキサンなどの非イオン性ポリマー、
- 四級化セルロースエーテル、四級化された基を含むポリシロキサン、ジメチルジアリルアンモニウムクロリドポリマー、アクリルアミド - ジメチルジアリルアンモニウムクロリドコポリマー、ジエチル硫酸 - 四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート - ビニルピロリドンコポリマー、ビニルピロリドン - イミダゾリニウムメトクロリド (methochloride) コポリマーおよび四級化ポリビニルアルコールなどのカチオン性ポリマー、

【0136】

- 例えばアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド - アクリレートコポリマーおよびオクチルアクリルアミド - メチルメタクリレート - t e r t - ブチルアミノエチルメタクリレート - 2 - ヒドロキシプロピルメタクリレートコポリマーなどの両性イオンおよび両性のポリマー、

40

【0137】

- 例えばポリアクリル酸、架橋ポリアクリル酸、酢酸ビニル - クロトン酸コポリマー、ビニルピロリドン - ビニルアクリレートコポリマー、酢酸ビニル - マレイン酸ブチル - イソボルニルアクリレートコポリマー、メチルビニルエーテル - 無水マレイン酸コポリマーおよびアクリル酸 - エチルアクリレート - N - t e r t - ブチルアクリルアミドターポリマーなどのアニオン性ポリマー、

【0138】

50

- 寒天、グアーガム、アルギン酸塩、キサンタンゴム、アラビアゴム、カラヤゴム、イナゴマメ種子小麦粉、亜麻仁ゴム、デキストラン、セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロースおよびカルボキシメチルセルロース、デンプン画分および誘導体、例えばアミロース、アミロペクチンおよびデキストリン、粘土、例えばベントナイトまたは完全な人工親水コロイド、例えばポリビニルアルコールなどの増粘剤

【 0 1 3 9 】

- マレイン酸および乳酸などの構造剤(structurant)、
 - リン脂質、例えば大豆レシチン、卵レシチンおよびケファリンなどのヘアコンディショニング化合物、
 - 特にエラスチン、コラーゲン、ケラチン、乳タンパク質、大豆タンパク質および小麦タンパク質加水分解物、それらの脂肪酸との縮合生成物および四級化タンパク質加水分解物などのタンパク質加水分解物、

【 0 1 4 0 】

- 香油、ジメチルイソソルビドおよびシクロデキストリン、
 - エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコール、グリセロールおよびジエチレングリコールなどの溶媒および可溶化剤

【 0 1 4 1 】

- 繊維構造改善活性化合物、例えばグルコース、ガラクトース、フルクトース、果糖およびラクトースなどの特に単糖、二糖およびオリゴ糖、
 - メチル - 1 - アルキルアミドエチル - 2 - アルキルイミダゾリニウムメトサルフェートなどの四級化アミン、

【 0 1 4 2 】

- シリコーンなどの消泡剤、
 - 組成物を着色するための染料、
 - Piroctone Olamine、Zink Omadineおよびクリンバゾール(climbazole)などのフケ防止活性化合物、
 - 光保護剤、特に誘導体化されたベンゾフェノン、ケイ皮酸誘導体およびトリアジン、

【 0 1 4 3 】

- pHを調整するための物質、例えば慣用の酸、特に食用の酸および塩基、
 - 例えばパンテノール、パントテン酸、アラントイン、ピロリドンカルボン酸およびそれらの塩、ならびにビスボロールなどの活性化合物、
 - ビタミン、プロビタミンおよびビタミン前駆体、特に A、B₃、B₅、B₆、C、E、F および H の群からのもの、

【 0 1 4 4 】

- 例えば緑茶、オーク樹皮、イラクサ、マンサク、ホップ、カモミール、ゴボウ、ツクシ、サンザシ、シナノキの花、アーモンド、アロエ、トウヒ針葉、トチノキ、ビャクダン、ジュニパー、ココナッツ、マンゴー、アブリコット、ライム、小麦、キーウィ、メロン、オレンジ、グレープフルーツ、セージ、ローズマリー、カバノキ、ゼニアオイ、カッコウ花、イブキジャコウソウ、ノコギリソウ、タイム、レモン・バーム、ハリモクシュク(resharrow)、フキタンポポ、マシュマロ、分裂組織、チョウセンニンジンおよび根生姜からの抽出物などの植物抽出物、

【 0 1 4 5 】

- コレステロール、
 - 糖エステル、ポリオールエステルまたはポリアルキルエーテルなどのコンシステンシー修正剤、
 - 鯨ろう、蜜ろう、モンタンろうおよびパラフィンなどの脂肪およびろう、脂肪アルコールおよび脂肪酸エステル、
 - 脂肪酸アルカノールアミド、

【 0 1 4 6 】

10

20

30

40

50

- E D T A、N T A、 - アラニン二酢酸およびホスホン酸などの錯化剤、
- グリセロール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、炭酸塩、炭酸水素塩、グアニジン、尿素ならびに第一、第二および第三リン酸塩などの膨潤および浸透物質、
- ラテックス、スチレン - P V P およびスチレン - アクリルアミドコポリマーなどの乳白剤、

【 0 1 4 7 】

- エチレングリコールモノおよびジステアレートならびに P E G - 3 ジステアレートなどの真珠光沢剤、
- 色素、
- 過酸化水素および他の酸化体のための安定剤、
- プロパンノブタン混合物、N₂O、ジメチルエーテル、C O₂ および空気などの発泡剤、
- 酸化防止剤。

10

【 0 1 4 8 】

前述の活性化合物、補助剤および添加剤はまた、少なくとも 1 種の式 I で表される化合物および化粧品、医薬、皮膚用製剤または家庭用品に適している担体を含む本発明の調製物中に存在してもよく、それを、例えば皮膚を染色するために使用し、またはここで調製物自体を着色するべきである。そのような調製物の成分に関して制限はない。

【 0 1 4 9 】

好ましい態様において、定義したかもしくは好ましいと示した置換基を有する少なくとも 1 種の式 I で表される化合物または好ましい個々の化合物を、典型的には、皮膚または他の基材を染色するための、および調製物自体を染色するための本発明の調製物中で、0 . 0 5 ~ 1 0 重量%の量において、好ましくは 0 . 1 重量% ~ 5 重量%の量において、および特に好ましくは 0 . 5 ~ 2 重量%の量において使用する。当業者には、調製物の意図した作用に依存して量を相応して選択するにあたって困難性は全くない。

20

【 0 1 5 0 】

本発明の式 I で表される化合物を、さらに家庭用品、特に透明に包装された家庭用品を染色するために使用することができる。家庭用品は、例えば食器洗浄組成物、清浄組成物および洗剤ならびに室内、自動車およびトイレのためのエアフレッシュナーを含む。

【 0 1 5 1 】

本発明において少なくとも 1 種の式 I で表される化合物を含む記載した化粧品製剤、皮膚用製剤、医薬製剤または家庭用品は、さらにまた有色の色素を含んでもよく、ここで色素の層構造は、限定されない。

30

有色の色素は、好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量%の使用の際に皮膚と同一の色であるか、または褐色でなければならない。対応する色素の選択は、当業者に熟知されている。

【 0 1 5 2 】

式 I で表される化合物および任意の他の含有物に加えて、調製物は、さらなる有機 U V フィルター、いわゆる親水性または親油性の太陽光線保護フィルターを含んでもよく、それは、U V A 領域および / または U V B 領域および (/ または I R および / または V I S 領域 (吸収体) において有効である。これらの物質は、特にケイ皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、樟脳誘導体、トリアジン誘導体、 - ジフェニルアクリレート誘導体、p - アミノ安息香酸誘導体ならびにポリマーフィルターおよびシリコンフィルターから選択され得、それは、出願 WO-93/04665 に記載されている。有機およびまた無機 U V フィルターのさらなる例は、特許出願 EP-A 0 487 404 および WO2009/077356 に示されている。前記 U V フィルターを、通常以下で I N C I 命名法に従って命名する。

40

【 0 1 5 3 】

組み合わせに特に適しているのは、以下のものである：
 パラ - アミノ安息香酸およびその誘導体：P A B A、エチル P A B A、エチルジヒドロキシプロピル P A B A、エチルヘキシルジメチル P A B A、例えば名称「Escalol 507」の下で I S P によって市販されている、グリセリル P A B A、P E G - 2 5 P A B A、例え

50

ばBASFによって名称「Uvinul P25」の下で市販されている。

【 0 1 5 4 】

サリチレート：Merckによって名称「Eusolex HMS」の下で市販されているホモサレート；例えばSymriseによって名称「Neo Heliopan OS」の下で市販されているエチルヘキシルサリチレート、例えばScherによって名称「Dipsal」の下で市販されているジブロピレングリコールサリチレート、例えばSymriseによって名称「Neo Heliopan TS」の下で市販されているTEAサリチレート。

【 0 1 5 5 】

， - ジフェニルアクリレート誘導体：例えばMerckによって名称「Eusolex（登録商標）OCR」の下で、BASFによって名称「Uvinul N539」の下で市販されているOctocrylene、例えばBASFによって名称「Uvinul N35」の下で市販されているEtocrylene。

10

【 0 1 5 6 】

ベンゾフェノン誘導体：例えば名称「Uvinul 400」の下で市販されているベンゾフェノン - 1；例えば名称「Uvinul D50」の下で市販されているベンゾフェノン - 2；例えば名称「Uvinul M40」の下で市販されているベンゾフェノン - 3またはオキシベンゾン；例えば名称「Uvinul MS40」の下で市販されているベンゾフェノン - 4；例えばBASFによって名称「Uvinul DS-49」の下で市販されているベンゾフェノン - 9、例えばNorquayによって名称「Helisorb 11」の下で市販されているベンゾフェノン - 5、ベンゾフェノン - 6、例えばAmerican Cyanamidによって名称「Spectra-Sorb UV-24」の下で市販されているベンゾフェノン - 8、Merck, Darmstadtによって名称Eusolex（登録商標）4360の下で市販されているベンゾフェノン - 12 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) ベンゾエートまたは2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン。

20

【 0 1 5 7 】

ベンジリデン樟脳誘導体：例えばChimexによって名称「Mexoryl SD」の下で市販されている3 - ベンジリデン樟脳、例えばMerckによって名称「Eusolex 6300」の下で市販されている4 - メチルベンジリデン樟脳、例えばChimexによって名称「Mexoryl SL」の下で市販されているベンジリデン樟脳スルホン酸、例えばChimexによって名称「Mexoryl SO」の下で市販されている樟脳ベンザルコニウムメトサルフェート、例えばChimexによって名称「Mexoryl SX」の下で市販されているテレフタリリデン二樟脳スルホン酸、Chimexによって名称「Mexoryl SW」の下で市販されているポリアクリルアミドメチルベンジリデン樟脳。

30

【 0 1 5 8 】

フェニルベンズイミダゾール誘導体：例えばMerckによって名称「Eusolex 232」の下で市販されているフェニルベンズイミダゾールスルホン酸、例えばSymriseによって名称「Neo Heliopan AP」の下で市販されているフェニルジベンズイミダゾール四スルホン酸二ナトリウム。

【 0 1 5 9 】

フェニルベンゾトリアゾール誘導体：例えばRhodia Chimieによって名称「Silatrizole」の下で市販されているドロメトリゾールトリシロキサン(Drometrizole trisiloxane)、例えばFairmount Chemicalによって名称「MIXXIM BB/100」の下で市販されている固体形態における、または、例えばCiba Specialty Chemicalsによって名称「Tinosorb M」の下で市販されている、水性分散体としての微粉化形態におけるメチレンビス(ベンゾトリアゾリル)テトラメチルブチルフェノール。

40

【 0 1 6 0 】

トリアジン誘導体：例えばBASFによって名称「Uvinul T150」の下で市販されているエチルヘキシルトリアゾン、例えばSigma 3Vによって名称「Uvasorb HEB」の下で市販されているジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、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 - トリアジンまたは2，4，6 - トリス - (ピフェニル) - 1，3，5 - トリアジン。

アントラニリン誘導体：例えばSymriseによって名称「Neo Heliopan MA」の下で市販されているメンチルアントラニレート。

50

【 0 1 6 1 】

イミダゾール誘導体：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ン酸エステル。

ベンザルマロネート誘導体：例えばHoffmann LaRocheによって名称「Parisol SLX」の下で市販されているポリシリコーン - 15などの官能性ベンザルマロネート基を含むポリオルガノシロキサン。

【 0 1 6 2 】

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。

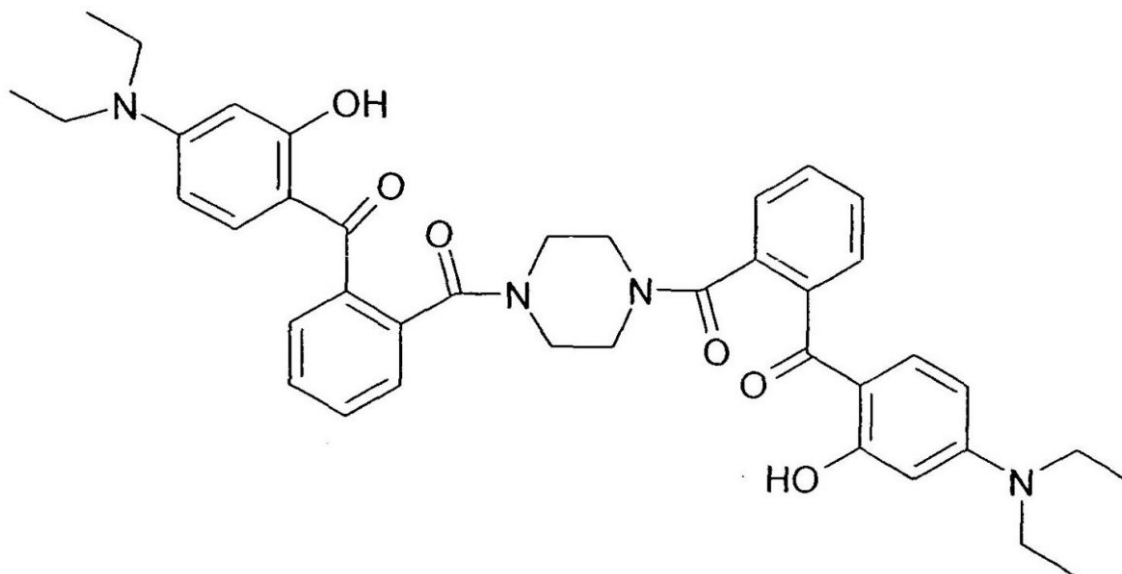
ベンゾキサゾール誘導体：例えばSigma 3Vによって名称Uvasorb K2Aの下で市販されている2, 4 - ビス [5 - (1 - ジメチルプロピル) ベンゾキサゾール - 2 - イル (4 - フェニル) イミノ] - 6 - (2 - エチルヘキシル) イミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、およびこれを含む混合物。

10

【 0 1 6 3 】

例えば化合物

【 化 1 0 】



20

30

などのピペラジン誘導体

列挙した化合物は、例としてのみ見なされるべきである。また、他のUVフィルターを使用することは、当然に可能である。

【 0 1 6 4 】

好適な有機UV保護物質を、好ましくは以下のリストから選択することができる：エチルヘキシルサリチレート、フェニルベンズ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樟脳、テレフタリリデン二樟脳スルホン酸、フェニルジベンズイミダゾール四スルホン酸二ナトリウム、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、エチルヘキシルトリアゾン、ジエチルヘキシルブタミドトリアゾン、ドロメトリゾールトリシロキサン、ポリシリコーン - 15、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 - トリアジンおよびそれらの混合物。

40

【 0 1 6 5 】

これらの有機UVフィルターは、処方物中に、0.01重量パーセント～20重量パー

50

セント、好ましくは1重量%～10重量%の量において、一般的に包含される。

【0166】

式Iで表される化合物および適切な場合には上に記載した他の有機UVフィルターに加えて、調製物は、さらなる無機UVフィルター、いわゆる微粒子状UVフィルターを含んでもよい。

微粒子状UVフィルターとのこれらの組み合わせは、粉末として、およびまた分散体またはペーストとして、以下のタイプの2つが可能である。

【0167】

好ましいのは、ここで、例えば被覆した二酸化チタン（例えばEusolex（登録商標）T-2000、Eusolex（登録商標）T-AQUA、Eusolex（登録商標）T-AVO、Eusolex（登録商標）T-OLEO）などの二酸化チタン、酸化亜鉛（例えばSachtotec（登録商標））、酸化鉄またはまた酸化セリウムおよび/または酸化ジルコニウムの群からのものにおいて2つである。

10

【0168】

さらに、色素の二酸化チタンまたは酸化亜鉛との組み合わせがまた可能であり、ここでこれらの色素の粒子の大きさは、例えば、200nmより大きいまたはこれに等しく、例えばHombitan（登録商標）FGまたはHombitan（登録商標）FF-Pharmaである。

【0169】

調製物が例えばCosmetics & Toiletries、1990年2月、Vol. 105, pp. 53-64に記載されているように、慣用の方法によって後処理した無機UVフィルターを含むのが、さらに好ましい場合がある。以下の後処理構成成分の1種または2種以上を、ここで選択することができる：アミノ酸、蜜ろう、脂肪酸、脂肪酸アルコール、アニオン性界面活性剤、レシチン、リン脂質、脂肪酸のナトリウム、カリウム、亜鉛、鉄またはアルミニウム塩、ポリエチレン、シリコン、タンパク質（特にコラーゲンもしくはエラスチン）、アルカノールアミン、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、さらなる金属酸化物、リン酸塩、例えばヘキサメタリン酸ナトリウム、またはグリセリン。

20

【0170】

ここで好ましく使用するべき微粒子状UVフィルターは、以下のものである：

- 例えばTaycaからの製品Microtitanium Dioxide MT 500 B；Degussaからの二酸化チタンP 25などの未処理の二酸化チタン、
- 例えばTaycaからの製品「Microtitanium Dioxide MT 100 SA」；またはUniqemaからの製品「Tioveil Fin」などの酸化アルミニウムおよび二酸化ケイ素後処理を伴う後処理した微粉化二酸化チタン、
- 例えばTaycaからのMicrotitanium Dioxide MT 100 T、MerckからのEusolex T-2000などの酸化アルミニウムおよび/またはステアリン酸/ラウリル酸アルミニウム後処理を伴う後処理した微粉化二酸化チタン、

30

【0171】

- 例えばTaycaからの製品「Microtitanium Dioxide MT 100 F」などの酸化鉄および/またはステアリン酸鉄後処理を伴う後処理した微粉化二酸化チタン、
- 例えばTaycaからの製品「Microtitanium Dioxide MT 100 SAS」などの二酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよびシリコン後処理を伴う後処理した微粉化二酸化チタン、
- 例えばTaycaからの製品「Microtitanium Dioxide MT 150 W」などのヘキサメタリン酸ナトリウムで後処理した微粉化二酸化チタン。

40

【0172】

組み合わせのために使用するべき処理した微粉化二酸化チタンはまた、以下のもので後処理されている場合がある：

- 例えばDegussaからの製品Tego Sun T 805などのオクチルトリメトキシシラン；
- 例えばDSMからの製品Parsol T-Xなどの二酸化ケイ素；
- 例えばSachtlebenからの製品UV-Titan M160などの酸化アルミニウムおよびステアリン酸；
- 例えばSachtlebenからの製品UV-Titanなどのアルミニウムおよびグリセリン；

50

【 0 1 7 3 】

- 例えばSachtlebenからの製品UV-Titan M262などのアルミニウムおよびシリコン油
- ヘキサメタリン酸ナトリウムおよびポリビニルピロリドン、
- 例えばCardreからの製品「70250 Cardre UF TiO₂Si₃」などのポリジメチルシロキサン、
- 例えばColor Techniquesからの製品「Microtitanium Dioxide USP Grade Hydrophobic」などのポリジメチル水素シロキサン。

【 0 1 7 4 】

以下の製品との組み合わせが、さらにまた有利であり得る：

- 例えばBASF (Sunsmart)からの製品Z-Cote、ElementisからのNanoxなどの未処理の酸化亜鉛

10

【 0 1 7 5 】

- 例えば以下の製品などの後処理した酸化亜鉛：
Toshibiからの「Zinc Oxide CS-5」（ポリメチルヒドロゲノシロキサンで後処理したZnO）

Nanophase TechnologiesからのNanogard Zinc Oxide FN

Shin-Etsuからの「SPD-Z1」（シリコングラフトアクリルポリマーで後処理したZnO、シクロジメチルシロキサン中に分散させた）

【 0 1 7 6 】

ISPからの「Escalol Z100」（エチルヘキシルメトキシシンナメート / PVP - ヘキサデセン / メチコンコポリマー混合物中に分散させた、酸化アルミニウムで後処理したZnO）

20

Fuji Pigmentからの「Fuji ZNO-SMS-10」（二酸化ケイ素およびポリメチルシルセスキオキサンで後処理したZnO）；

例えばRhone Poulencからの名称「Colloidal Cerium Oxide」を有する、未処理の酸化セリウム微小色素(micropigment)

Arnaudからの名称Nanogarを有する、未処理の、および / または後処理した酸化鉄。

【 0 1 7 7 】

後処理を伴う、および伴わない、例えば二酸化チタンおよび酸化セリウムなどの様々な金属酸化物の混合物、例えばIkedaからの製品Sunveil Aを使用することもまた、可能である。さらに、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素およびシリコンで後処理した二酸化チタンの混合物を使用することもまた、可能である。本発明のUV保護剤と組み合わせでの、例えばSachtlebenからの製品UV-Titan M261などの酸化亜鉛混合物。

30

【 0 1 7 8 】

これらの無機UVフィルターは、一般的に調製物中に、0.1重量パーセント～25重量パーセント、好ましくは2重量%～10重量%の量において包含される。

UVフィルター作用を有する前記化合物の1種または2種以上の組み合わせによって、UV放射線の有害な効果に対する保護作用を最適化することができる。

【 0 1 7 9 】

すべての前記UVフィルターをまた、カプセル封入された形態において使用することができる。特に、有機UVフィルターをカプセル封入された形態において使用するのが、有利である。したがって、前述のUVフィルターの1種または2種以上がカプセル封入された形態にあるのが、好ましい場合がある。カプセルが、それらを肉眼で観察することができない程、とても小さいのが、ここで有利である。前述の効果を達成するために、カプセルが十分に安定であり、カプセル封入された活性化合物（UVフィルター）を環境に対して放出しないか、または小さい程度に放出するに過ぎないことが、さらに必要である。

40

【 0 1 8 0 】

好ましい調製物はまた、例えば酸化防止剤、老化防止活性化合物、抗脂肪沈着活性化合物、セルフトニング物質、皮膚ライトニング活性化合物またはビタミンから選択された少なくとも1種のさらなる化粧品活性化合物を含んでもよい。

50

【 0 1 8 1 】

本発明の染料を、さらにすべての活性化化合物およびWO2009/098139に系統的に列挙されている補助剤と組み合わせることができる。特に、これらの物質は、その中で述べられた使用カテゴリー「保湿剤および湿潤剤」、「落屑剤」、「障壁機能を改善するための剤」、「脱色素剤」、「酸化防止剤」、「ダーモリラックス(dermo-relaxing)剤またはダーモデコントラクティング(dermo-decontracting)剤」、「糖化防止剤」、「皮膚および/または表皮巨大分子の合成を刺激するための、および/またはそれらの劣化を防止するための剤」、「線維芽細胞または角化細胞増殖および/または角化細胞分化を刺激するための剤」、「角質エンベロップ(horny envelope)の成熟を促進するための剤」、「NOシンターゼ阻害剤」、「末梢ベンゾジアゼピンレセプター(PBR)アンタゴニスト」、「皮脂腺の活性を増大させるための剤」、「細胞のエネルギー代謝を刺激するための剤」、「テンショニング剤(tensioning agent)」、「脂肪再構成剤(fat-restructuring agent)」、「スライミング剤(sliming agent)」、「皮膚微小循環を促進するための剤」、「鎮静剤または抗刺激剤」、「セボレギュレーティング(sebo-regulating)剤または抗セボロニック剤(anti-seborrhoic agent)」、「収れん薬」、「瘢痕剤(cicatrising agent)」、「抗炎症剤」、「抗にきび剤」に属する。

10

【 0 1 8 2 】

調製物の酸化ストレスに対する、またはフリーラジカルの効果に対する保護作用を、調製物が1種または2種以上の酸化防止剤を含む場合に改善することができ、当業者には、好適に迅速に、または時間遅延を伴って作用する酸化防止剤を選択するにあたって困難性は全くない。

20

【 0 1 8 3 】

酸化防止剤として使用することができる専門家文献から知られている多くの明らかになった物質があり、例えばアミノ酸(例えばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)およびその誘導体、イミダゾール(例えばウロカニン酸)およびその誘導体、D、L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシンおよびその誘導体(例えばアンセリン)などのペプチド、カロチノイド、カロチン(例えばβ-カロチン、α-カロチン、リコピン)およびその誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、リポ酸およびその誘導体(例えばジヒドロリポ酸)、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール(例えばチオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミンならびにそのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、パルミトイル、オレイル、γ-リノレイル、コレステリルおよびグリセリルエステル)ならびにその塩、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、チオジプロピオン酸およびその誘導体(エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩)、ならびに極めて低い耐容された用量(例えばpmol~μmol/kg)におけるスルホキシミン化合物(例えばブチオニンスルホキシミン、ホモシステインスルホキシミン、ブチオニンスルホン、ペンタ、ヘキサ-およびヘプタチオニンスルホキシミン)、ならびにまた(金属)キレート剤(例えばβ-ヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクtofエリン)、α-ヒドロキシ酸(例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸)、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA、EGTAおよびその誘導体、不飽和脂肪酸、ビタミンCおよびその誘導体(例えばパルミチン酸アスコルビル、マグネシウムアスコルビルホスフェート、アスコルビルアセテート)、トコフェロールおよび誘導体(例えばビタミンEアセテート)、ビタミンAおよび誘導体(例えばビタミンAパルミチン酸塩)ならびにベンゾイン樹脂のコニフェリルベンゾエート、ルチン酸(rutinic acid)およびその誘導体、β-グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤレット酸(nordihydroguaiaietic acid)、トリヒドロキシブチロフェノン、ケルセチン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、亜鉛およびその誘導体(例えばZnO、ZnSO₄)、セレンおよびその誘導体(例えばセレノメチオニン)、スチルベンおよびその誘導体(例えばスチルベンオキシ

30

40

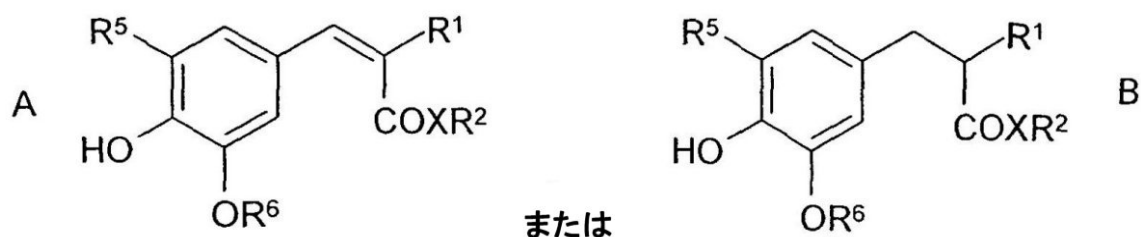
50

ド、トランススチルベンオキシド)である。

【0184】

好適な酸化防止剤はまた、式AまたはB

【化11】



10

式中、

R^1 は、 $-C(O)CH_3$ 、 $-CO_2R^3$ 、 $-C(O)NH_2$ および $-C(O)N(R^4)_2$ の群から選択され得、

X は、OまたはNHを示し、

【0185】

R^2 は、1～30個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、

R^3 は、1～20個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキルを示し、

20

R^4 は、各場合において互いに独立して、Hまたは1～8個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルを示し、

R^5 は、Hまたは1～8個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルキルまたは1～8個のC原子を有する直鎖状もしくは分枝状アルコキシを示し、ならびに

【0186】

R^6 は、1～8個のC原子を有する直鎖状または分枝状アルキル、好ましくは2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンジリデン)マロン酸および/または2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンジル)マロン酸の誘導体、特に好ましくはビス(2-エチルヘキシル)2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンジリデン)マロネート(例えばOxyxex(登録商標)ST Liquid)および/またはビス(2-エチルヘキシル)2-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンジル)マロネート(例えばRonaCare(登録商標)AP)を示す、

30

で表される化合物である。

【0187】

さらに、ビスイソプロピル2-(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジリデン)マロネートまたはビスイソプロピル2-(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジル)マロネート(水素化ジイソプロピルパニリデンマロネート)との組み合わせが、好ましい。同様の状況が、対応するビスエチルエステルに該当する。

【0188】

酸化防止剤の混合物は、本発明の化粧品製剤において使用するのに同様に適している。知られており、商業的な混合物は、例えば、活性含有物としてレシチン、L-(+)-アスコルビルパルミテートおよびクエン酸、天然のトコフェロール、L-(+)-アスコルビルパルミテート、L-(+)-アスコルビン酸およびクエン酸(例えばOxyxex(登録商標)KLiquid)、天然源からのトコフェロール抽出物、L-(+)-アスコルビルパルミテート、L-(+)-アスコルビン酸およびクエン酸(例えばOxyxex(登録商標)LLiquid)、DL-トコフェロール、L-(+)-アスコルビルパルミテート、クエン酸およびレシチン(例えばOxyxex(登録商標)LM)、またはブチルヒドロキシトルエン(BHT)、L-(+)-アスコルビルパルミテートおよびクエン酸(例えばOxyxex(登録商標)2004)を含む混合物である。

40

【0189】

50

このタイプの酸化防止剤を、通常そのような組成物中で、本発明の化合物と共に、1000:1~1:1000の範囲内の重量比によるパーセントにおいて、好ましくは100:1~1:100の重量比によるパーセントにおいて使用する。

【0190】

本発明において使用することができるフェノールの中で、数種が天然に存在するポリフェノールは、医薬、化粧品または栄養セクターにおける適用のために特別に興味深い。例えば、主に植物色素として知られているフラボノイドまたはビオフラボノイドは、しばしば酸化防止剤可能性を有する。モノおよびジヒドロキシフラボンの置換パターンの効果は、K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, I.M.C.M. Rietjens; *Current Topics in Biophysics* 2000, 24(2), 101-108に記載されており、ここで、ケト官能に隣接するOH基または3',4'-もしくは6,7'-もしくは7,8位におけるOH基を含むジヒドロキシフラボンは、酸化防止特性を有し、一方他のモノおよびジヒドロキシフラボンは、いくつかの場合において酸化防止特性を有しないことが、観察される。

10

【0191】

ケルセチン(シアニダノール(cyanidanol)、シアニデノロン(cyanidenolon) 1522、メレチン(meletin)、ソホレチン(sophoretin)、エリシン(ericin)、3,3',4',5,7-ペンタヒドロキシフラボンは、しばしば、特に有効な酸化防止剤ゲンアント(genannt)として述べられている(例えばC.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, *Trends in Plant Science* 1997, 2(4), 152-159)。K. Lemanska, H. Szymusiak, B. Tyrakowska, R. Zielinski, A.E.M.F. SoffersおよびI.M.C.M. Rietjens (*Free Radical Biology&Medicine* 2001, 31(7), 869-881では、ヒドロキシフラボンの酸化防止剤作用のpH依存性が調査されている。調査された構造の中で、ケルセチンは、全pH範囲にわたって最も高い活性を示す。

20

【0192】

特にスキンケア調製物のための好適な老化防止活性化合物は、好ましくはいわゆる適合性溶質である。これらは、植物または微生物の浸透度調節に関与し、これらの有機体から単離することができる物質である。適合性溶質の総称は、ここでまたドイツ国特許出願DE-A-10133202に記載されているオスモライト(osmolyte)を包含する。好適なオスモライトは、例えばポリオール、メチルアミン化合物およびアミノ酸ならびにそれらのそれぞれの前駆体である。

30

【0193】

ドイツ国特許出願DE-A-10133202の意味におけるオスモライトは、特に、例えばミオイノシトール、マンニトールもしくはソルビトールなどのポリオール、および/または以下に述べるオスモリティカルに(osmotically)活性な物質の1種または2種以上の群からの物質を意味するものと解釈される: タウリン、コリン、ベタイン、ホスホリルコリン、グリセロホスホリルコリン、グルタミン、グリシン、-アラニン、グルタミン酸塩、アスパラギン酸塩、プロリンおよびタウリン。これらの物質の前駆体は、例えばグルコース、グルコースポリマー、ホスファチジルコリン、ホスファチジイルイノシトール、無機リン酸塩、タンパク質、ペプチドおよびポリアミノ酸である。前駆体は、例えばオスモライトに代謝段階によって変換される化合物である。

40

【0194】

本発明において好ましく使用する適合性溶質は、ピリミジンカルボン酸(エクトインおよびヒドロキシエクトインなどの)、プロリン、ベタイン、グルタミン、環状ジホスホグリセレート、N-アセチルオルニチン、トリメチルアミンNオキシド、ジミオイノシトールリン酸塩(DIP)、環状2,3-ジホスホグリセレート(cDPG)、1,1-ジグリセロールリン酸塩(DGP)、-マンノシルグリセレート(フィロイン(firoin))、-マンノシルグリセルアミド(フィロイン-A)または/ならびにジマンノシルジイノシトールリン酸塩(DMIP)もしくはこれらの化合物の光学異性体、誘導体、例えば酸、塩もしくはエステル、またはそれらの組み合わせからなる群から選択された物質である。

50

【0195】

ピリミジンカルボン酸の中で、ここで、エクトイン((S)-1,4,5,6-テトラヒドロ-2-メチル-4-ピリミジンカルボン酸)およびヒドロキシエクトイン((S,S)-1,4,5,6-テトラヒドロ-5-ヒドロキシ-2-メチル-4-ピリミジンカルボン酸)およびそれらの誘導体を、特に述べるべきである。

【0196】

使用することができる老化防止活性化合物は、さらに、例えば商標名RonaCare(登録商標)Luremine、Ronacare(登録商標)Isoquercetin、Ronacare(登録商標)TilirosideまたはRonacare(登録商標)Cyclopeptide 5の下で市販されている5,7-ジヒドロキシ-2-メチルクロモンなどのMerckからの製品である。

10

【0197】

さらに、本発明の調製物は、少なくとも1種のセルフタンニング剤をさらなる含有物として含んでもよい。

使用することができる有利なセルフタンニング剤は、とりわけ：

1,3-ジヒドロキシアセトン、グリセロールアルデヒド、ヒドロキシメチルグリオキサル、 α -ジアルデヒド、エリスルロース(erythrulose)、6-アルド-D-フルクトース、ニンヒドリン、5-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(ジクロロン(juglone))または2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン(ローソン(lawsone))である。極めて特に好ましいのは、1,3-ジヒドロキシアセトン、エリスルロースまたはそれらの組み合わせである。

20

【0198】

セルフタンナー特性を有する調製物、特にジヒドロキシアセトンを含むものは、ヒト皮膚への適用の際に悪臭の傾向を有し、それは、ジヒドロキシアセトン自体の分解生成物によって、または副反応の生成物によって生じると考えられ、数人の使用者によって不快であると見なされる。これらの悪臭がホルムアルデヒドスカベンジャーおよび/またはフラボノイドを使用した際に防止されることが、見出された。臭気を改善するために、少なくとも1種のセルフタンナーを含む本発明の調製物は、したがって、好ましくはまたホルムアルデヒドスカベンジャーおよび任意にフラボノイドを含んでよい。

【0199】

ホルムアルデヒドスカベンジャーは、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属または亜硫酸水素アンモニウムの群から選択される。特に好ましいのは、組み合わせにおいてDHA Plus、DHA、亜硫酸水素ナトリウムおよびステアリン酸マグネシウムの混合物を含む調製物である。

30

【0200】

DHA Plusは、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ またはINCIと同義であるメタ重亜硫酸ナトリウム：ホルムアルデヒドのマスキング、除去または中和のための二亜硫酸ナトリウムを含む製品混合物である。二亜硫酸ナトリウムの完成した処方物への添加は、不快な臭気の著しい低減または抑制をもたらされる。DHA Plusは、Merck, Darmstadtによって販売されている。

【0201】

任意に調製物中に存在するフラボノイドは、さらにセルフタンナーもしくはセルフタンニング物質のための安定剤として作用し、かつ/または存在する添加剤または補助剤によって、また発生し得る保存依存性悪臭を低減するかもしくは防止するかもしくは改善する。

40

【0202】

フラボノイドは、好ましくは、エーテル化またはエステル化によって遮断された1つまたは2つ以上のフェノール性水酸基を含む。例えば、ヒドロキシエチル置換フラボノイド、例えば好ましくはトロキセルチン(troxerutin)、トロキセクエルセチン(troxequercetin)、トロキセイソクエルセチン(troxehydroquercetin)またはトロキセルテオリン(troxelutolin)、およびフラボノイドサルフェートまたはフラボノイドホスフェート、例えば好ましくはルチンサルフェートは、ここで特に好適なフラボノイドであることが明らかになっ

50

た。本発明の使用の意味において、特に好ましいのは、ルチン硫酸塩およびトロキセルチンである。極めて特に好ましいのは、トロキセルチンの使用である。

【0203】

好ましいフラボノイドは、正に帯電していないフラバン(flavan)骨格を有する。これらのフラボノイドは、例えば $\text{Fe}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ などの金属イオンを錯化し、したがってその分解の結果悪臭がもたらされる香料または化合物における自動酸化方法を防止するかまたは低減することが、考えられる。

【0204】

特に好ましいのは、式 I で表される化合物に加えて DHA Rapid および / またはメタ重亜硫酸ナトリウムを含む調製物である。DHA Rapid は、ジヒドロキシアセトンおよびトロキセルチンを含む、Merck, Darmstadt からの製品混合物である。

10

【0205】

皮膚に対する臭気を改善するために、ホルムアルデヒドスカベンジャーおよび任意にフラボノイドを含む対応するプレミックスおよび調製物は、出願ファイル参照 DE 10 2007 013 368.7 を有するドイツ国特許出願に記載されており、その内容は、この点において、明確にまた本出願の開示内容に属する。

【0206】

本発明の式 I で表される化合物とセルフタンニング物質との組み合わせは、例えば黄色の印象を低減するために色イメージ中の赤色比率を増大させることにより、セルフタンナーによって達成することができる色彩効果を改善するために特に好ましい。さらに、本発明の式 I で表される化合物は、セルフタンナーについて知られている悪臭の問題を低減し、セルフタンナーを安定化することができる。

20

【0207】

調製物はまた、1 種または 2 種以上のさらなる皮膚ライトニング活性化合物、または同義的に脱色素活性化合物を含んでもよい。皮膚ライトニング活性化合物は、原則として当業者に知られているすべての活性化合物であり得る。皮膚ライトニング活性を有する化合物の例は、ヒドロキノン、コウジ酸、アルブチン、アロエシン(aloesin)またはルシノール(rucinol)である。このタイプの調製物によって、例えば明るい領域と暗い領域との間の皮膚コントラストを低減することが可能になる。皮膚は、したがってより均一に着色された外見を呈する。

30

【0208】

調製物はまた、老化防止活性化合物を含み、したがって本発明の式 I で表される化合物による主に視覚的な老化防止効果(光による老化に対する保護)を支持し得る。この視覚的な老化防止効果は、達成可能な均一な皮膚着色に基づく。好適な老化防止活性化合物は、例えば、商標名 RonaCare (登録商標) Luremine または製品 Ronacare (登録商標) isoqueretin、Ronacare (登録商標) Tiliroside または Ronacare (登録商標) Cyclopeptide 5 の下で市販されている、Merck 市販の製品 5, 7 - ジヒドロキシ - 2 - メチルクロモンである。

【0209】

使用するべき調製物は、ビタミンをさらなる成分として含んでもよい。好ましいのは、ビタミン A、ビタミン A プロピオネート、ビタミン A パルミテート、ビタミン A アセテート、レチノール、ビタミン B、チアミンクロリド塩酸塩(ビタミン B₁)、リボフラビン(ビタミン B₂)、ニコチンアミド、ビタミン C (アスコルビン酸)、ビタミン D、エルゴカルシフェロール(ビタミン D₂)、ビタミン E、DL - トコフェロール、トコフェロール E アセテート、トコフェロールコハク酸水素塩、ビタミン K₁、エスクリン(ビタミン P 活性化合物)、チアミン(ビタミン B₁)、ニコチン酸(ナイアシン)、ピリドキシン、ピリドキサル、ピリドキサミン(ビタミン B₆)、パントテン酸、ピオチン、葉酸およびコバラミン(ビタミン B₁₂)、特に好ましくはビタミン A パルミテート、ビタミン C およびその誘導体、DL - トコフェロール、トコフェロール E アセテート、ニコチン酸、パントテン酸およびピオチンから選択されたビタミンおよびビタミン誘導体

40

50

である。

【0210】

化粧品の適用の場合において、ビタミンを通常、全重量を基準として0.01～5.0重量%の範囲内のフラボノイド含有プレミックスまたは調製物と共に加える。栄養生理学的適用は、それぞれの推奨されたビタミン要求の方向に適応させられる。

【0211】

記載したレチノイドは、同時にまた有効な抗脂肪沈着活性化合物である。同様の知られている抗脂肪沈着活性化合物は、カフェインである。

調製物の前記構成要素を、当業者に周知である技術を活用して、通常の方法において包含させることができる。

【0212】

好適な調製物は、外用のためのものであり、例えば皮膚上にクリームまたは乳液(O/W、W/O、O/W/O、W/O/W)として、ローションまたはエマルジョンとして、油性-アルコール性、油性-水性または水性-アルコール性ゲルまたは溶液の形態において噴霧することができる。それらは、固体スティックの形態であり得るか、またはエアゾールとして処方することができる。カプセル、糖衣錠、散剤、錠剤溶液または溶液などの投与形態が、内用に適している。

【0213】

述べられ得る使用するべき調製物の適用形態の例は、：溶液、懸濁液、エマルジョン、PITエマルジョン、ペースト、軟膏、ゲル、クリーム、ローション、粉末、セッケン、界面活性剤含有洗浄調製物、油、エアゾールおよびスプレーである。

好ましい補助剤は、防腐剤、安定剤、可溶化剤、着色剤、臭気改良剤の群から発生する。

【0214】

軟膏、ペースト、クリームおよびゲルは、局所的適用に適している慣習的なビヒクル、例えば動物性および植物性油脂、ろう、パラフィン、デンプン、トラガカント、セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、シリコーン、ベントナイト、シリカ、タルクおよび酸化亜鉛またはこれらの物質の混合物を含んでもよい。

【0215】

粉末およびスプレーは、慣習的なビヒクル、例えばラクトース、タルク、シリカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウムおよびポリアミド粉末、またはこれらの物質の混合物を含んでもよい。スプレーはさらに、慣習的な容易に揮発性の液化された噴射剤、例えばクロロフルオロカーボン、プロパン/ブタンまたはジメチルエーテルを含んでもよい。圧縮空気をまた、有利に使用することができる。

【0216】

溶液およびエマルジョンは、溶媒、可溶化剤および乳化剤などの慣習的なビヒクル、例えば水、エタノール、イソプロパノール、炭酸エチル、酢酸エチル、ベンジルアルコール、安息香酸ベンジル、プロピレングリコール、1,3-ブチルグリコール、油、特に綿実油、ピーナッツ油、小麦麦芽油、オリーブ油、ヒマシ油およびゴマ油、グリセロール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールおよびソルビタンの脂肪酸エステル、またはこれらの物質の混合物を含んでもよい。

【0217】

一般的に好ましい可溶化剤は、2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキサンカルボニル-D-アラニンメチルエステルである。

【0218】

懸濁液は、液体希釈剤などの慣習的なビヒクル、例えば水、エタノールまたはプロピレングリコール、懸濁媒体、例えばエトキシ化イソステアリルアルコール、ポリオキシエチレンソルビトールエステルおよびポリオキシエチレンソルビタンエステル、微結晶性セルロース、メタ水酸化アルミニウム(aluminium metahydroxide)、ベントナイト、寒天およびトラガカント、またはこれらの物質の混合物を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 9 】

セッケンは、脂肪酸のアルカリ金属塩、脂肪酸モノエステルの塩、脂肪酸タンパク質加水分解物、イソチオネート(isothionate)、ラノリン、脂肪アルコール、植物油、植物抽出物、グリセロール、糖、またはこれらの物質の混合物などの慣習的なビヒクルを含んでもよい。

【 0 2 2 0 】

界面活性剤含有洗浄生成物は、脂肪アルコール硫酸塩の塩、脂肪アルコールエーテル硫酸塩、スルホコハク酸モノエステル、脂肪酸タンパク質加水分解物、イソチオネート、イミダゾリニウム誘導体、メチルタウレート(methyl taurate)、サルコシネート(sarcosinate)、脂肪酸アミドエーテルサルフェート、アルキルアミドベタイン、脂肪アルコール、脂肪酸グリセリド、脂肪酸ジエタノールアミド、植物油および人工の油、ラノリン誘導体、エトキシ化グリセロール脂肪酸エステル、またはこれらの物質の混合物などの慣習的なビヒクルを含んでもよい。

10

【 0 2 2 1 】

顔および身体用の油は、脂肪酸エステル、脂肪アルコール、シリコン油などの人工の油、植物油および油性植物抽出物、パラフィン油、ラノリン油などの天然油、またはこれらの物質の混合物などの慣習的なビヒクルを含んでもよい。

さらなる典型的な化粧品適用形態はまた、口紅、リップケアスティック(lip-care stick)、粉末化粧品、エマルジョン化粧品およびろう化粧品、ならびに日焼け止め剤、プレサン(pre-sun)およびアフターサン(after-sun)調製物である。

20

【 0 2 2 2 】

好ましい調製物形態はまた、特にエマルジョンを含む。

エマルジョンは、このタイプの調製物のために通常使用するように、有利であり、例えば前記脂肪、油、ろうおよび他の脂肪性物質、ならびに水および乳化剤を含む。

【 0 2 2 3 】

脂質相は、有利には物質の以下の群から選択され得る：

- 鉱油、鉱ろう
- カプリン酸またはカプリル酸のトリグリセリドなどの油、さらに例えばヒマシ油などの天然油、；
- 脂肪、ろう、ならびに他の天然の、および合成の脂肪性物質、好ましくは低い炭素数を有するアルコールと、例えばイソプロパノール、プロピレングリコールもしくはグリセロールとの脂肪酸のエステル、または低い炭素数を有するアルカン酸と、または脂肪酸との脂肪アルコールのエステル；
- ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、およびそれらの混合形態などのシリコン油、。

30

【 0 2 2 4 】

本発明の目的のために、エマルジョン、オレオゲル(oleogel)またはハイドロ分散体(hydrodispersion)もしくはリポ分散体(lipodispersion)の油相は、有利には3～30個のC原子の鎖長を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルカンカルボン酸と3～30個のC原子の鎖長を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルコールとのエステルの群から、芳香族カルボン酸と3～30個のC原子の鎖長を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルコールとのエステルの群から選択される。

40

【 0 2 2 5 】

このタイプのエステル油を、次に有利にはミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、オレイン酸イソプロピル、ステアリン酸n-ブチル、ラウリン酸n-ヘキシル、オレイン酸n-デシル、ステアリン酸イソオクチル、ステアリン酸イソノニル、イソノナン酸イソノニル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ラウリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-オクチルドデシル、オレイン酸オレイル、エルカ酸オレイル、オレイン酸エルシル、エルカ酸

50

エルシルならびにこのタイプのエステル合成、半合成および天然混合物、例えばホホバ油の群から選択することができる。

【0226】

本発明の混合物は、好ましくは補助剤、例えば整髪油（例えばカプリル酸／カプリン酸トリグリセリド、安息香酸C12～C15アルキル、ミリスチン酸イソプロピル、安息香酸アリールアルキル、例えば安息香酸フェネチル(X-Tend 226)またはCosmacolブランド、例えば酒石酸ジミリスチル、クエン酸トリC14～C15アルキル、乳酸C12～C13アルキル、サリチル酸トリデシル、オクタノ酸C12～C13アルキル、リンゴ酸C12～C13アルキル、クエン酸C12～C13アルキル、酒石酸C12～C13アルキルの油構成成分）、または極性プロトン性補助剤（例えばプロピレングリコール、グリセリン、イソプロパノール、エタノール）またはいわゆる可溶化剤（例えばブチルフタルイミド、イソプロピルフタルイミド、ジメチルイソソルビド）を含んでもよい。

10

【0227】

油相はさらに、有利には分枝状および非分枝状の炭化水素および炭化水素ろう、シリコン油、ジアルキルエーテル、飽和の、または不飽和の分枝状または非分枝状アルコールの群、ならびに脂肪酸トリグリセリド、特に8～24の鎖長、特に12～18個のC原子を有する飽和の、および／または不飽和の分枝状および／または非分枝状アルカンカルボン酸のトリグリセロールエステルの群から選択され得る。脂肪酸トリグリセリドは、例えば、有利には合成、半合成および天然油、例えばオリーブ油、ヒマワリ油、大豆油、ピーナッツ油、菜種油、アーモンド油、ヤシ油、ココナツオイル、パーム核油などの群から選

20

【0228】

このタイプの油およびろう構成成分のあらゆる所望の混合物をまた、本発明の目的のために有利に使用してもよい。ろう、例えばバルミチン酸セチルを油相の唯一の脂質構成成分として使用することもまた、有利であり得る。

【0229】

使用するべき調製物の水相は、任意に有利には、低い炭素数を有するアルコール、ジオールまたはポリオールおよびそのエーテル、好ましくはエタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセロール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルまたはモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル、モノエチルまたはモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテルおよび同様の生成物、さらに低い炭素数を有するアルコール、例えばエタノール、イソプロパノール、1,2-プロパンジオール、グリセロールならびに特に、有利には二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、多糖類およびそれらの誘導体、例えばヒアルロン酸、キサンタンゴム、ヒドロキシプロピルメチルセルロースの群から、特に有利にはポリアクリレート、好ましくはいわゆるCarbopols、例えば、各場合において個々に、または組み合わせてCarbopol等級980、981、1382、2984、5984の群からのポリアクリレートの群から選択され得る1種または2種以上の増粘剤を含む。

30

【0230】

特に、前述の溶媒の混合物を使用する。アルコール溶媒の場合において、水は、さらなる構成要素であり得る。

40

エマルジョンは、このタイプの処方物のために通常使用するように、有利であり、例えば前記脂肪、油、ろうおよび他の脂肪性物質、ならびに水および乳化剤を含む。

【0231】

好ましい態様において、使用するべき調製物は、親水性界面活性剤を含む。親水性界面活性剤は、好ましくはアルキルグルコシド、アシルラクチレート、ベタインおよびココナツアンホアセテート(coconut amphotacetate)の群から選択される。

【0232】

本発明において使用する活性化合物の有効な含量によって識別される天然の、または合成の原料および補助剤または混合物、例えばPlantaren（登録商標）1200（Henkel KGaA）

50

、Oramix（登録商標）NS 10(Seppic)を使用することは、同様に有利である。

【0233】

化粧品および皮膚用製剤は、様々な形態において存在し得る。したがって、それらは、例えば溶液、水非含有調製物、油中水（W/O）タイプの、または水中油（O/W）タイプのエマルジョンまたはマイクロエマルジョン、例えば水中油中水（W/O/W）タイプの多重エマルジョン、ゲル、固体スティック、軟膏またはエアゾールであり得る。また、例えばコラーゲンマトリックスおよび他の慣用のカプセル封入材料中に、例えばセルロースカプセル封入として、カプセル封入されたゼラチン、ろうマトリックス、またはリポソームに(liposomally)中に、カプセル封入された形態で、エクトインを投与することが有利である。特に、ろうマトリックスは、DE-A-43 08 282に記載されているように好ましいことが明らかになった。好ましいのはエマルジョンである。O/Wエマルジョンが特に好ましい。エマルジョン、W/OエマルジョンおよびO/Wエマルジョンは、慣用の方式において得られる。

10

【0234】

使用することができる乳化剤は、例えば既知のW/OおよびO/W乳化剤である。さらなる慣用の共同乳化剤(co-emulsifier)を好ましいO/Wエマルジョンにおいて使用するのが、有利である。

【0235】

選択した共同乳化剤は、有利には、例えば、O/W乳化剤が飽和ラジカルRおよびR'を有する限りは、主に、11～16のHLB値を有する、極めて特に有利には14.5～15.5のHLB値を有する物質の群からのO/W乳化剤である。O/W乳化剤が不飽和基Rおよび/もしくはR'を有する場合、またはイソアルキル誘導体が存在する場合には、かかる乳化剤の好ましいHLB値はまた、より低くてもより高くてもよい。

20

【0236】

脂肪アルコールエトキシレートを実質的にエトキシ化ステアリルアルコール、セチルアルコール、セチルステアリルアルコール（セテアリルアルコール）の群から選択するのが、有利である。

【0237】

脂肪酸エトキシレートを以下の群から選択するのが、さらに有利である：

ポリエチレングリコール（20）ステアレート、ポリエチレングリコール（21）ステアレート、ポリエチレングリコール（22）ステアレート、ポリエチレングリコール（23）ステアレート、ポリエチレングリコール（24）ステアレート、ポリエチレングリコール（25）ステアレート、ポリエチレングリコール（12）イソステアレート、ポリエチレングリコール（13）イソステアレート、ポリエチレングリコール（14）イソステアレート、ポリエチレングリコール（15）イソステアレート、ポリエチレングリコール（16）イソステアレート、ポリエチレングリコール（17）イソステアレート、ポリエチレングリコール（18）イソステアレート、ポリエチレングリコール（19）イソステアレート、ポリエチレングリコール（20）イソステアレート、ポリエチレングリコール（21）イソステアレート、ポリエチレングリコール（22）イソステアレート、ポリエチレングリコール（23）イソステアレート、ポリエチレングリコール（24）イソステアレート、ポリエチレングリコール（25）イソステアレート、ポリエチレングリコール（12）オレエート、ポリエチレングリコール（13）オレエート、ポリエチレングリコール（14）オレエート、ポリエチレングリコール（15）オレエート、ポリエチレングリコール（16）オレエート、ポリエチレングリコール（17）オレエート、ポリエチレングリコール（18）オレエート、ポリエチレングリコール（19）オレエート、ポリエチレングリコール（20）オレエート。

30

40

【0238】

有利に使用することができるエトキシ化アルキルエーテルカルボン酸またはその塩は、ナトリウムラウレス-11カルボキシレートである。有利に使用することができるアルキルエーテルサルフェートは、ナトリウムラウレス1-4サルフェートである。有利に使

50

用することができるエトキシ化コレステロール誘導体は、ポリエチレングリコール(30)コレステリルエーテルである。ポリエチレングリコール(25)ソヤステロールはまた、成功であると明らかになった。有利に使用することができるエトキシ化トリグリセリドは、ポリエチレングリコール(60)マツヨイグサグリセリドである。

【0239】

ポリエチレングリコールグリセロール脂肪酸エステルをポリエチレングリコール(20)グリセリルラウレート、ポリエチレングリコール(21)グリセリルラウレート、ポリエチレングリコール(22)グリセリルラウレート、ポリエチレングリコール(23)グリセリルラウレート、ポリエチレングリコール(6)グリセリルカプレート/カプリネート、ポリエチレングリコール(20)グリセリルオレエート、ポリエチレングリコール(20)グリセリルイソステアレート、ポリエチレングリコール(18)グリセリルオレエート(ココエート)の群から選択するのが、さらに有利である。

10

【0240】

ソルビタンエステルをポリエチレングリコール(20)ソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコール(20)ソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコール(20)ソルビタンモノイソステアレート、ポリエチレングリコール(20)ソルビタンモノパルミテート、ポリエチレングリコール(20)ソルビタンモノオレエートの群から選択するのが、同様に好ましい。

【0241】

以下のもの、しかし本発明においてそれにもかかわらず有利であり得るものを、任意のW/O乳化剤として使用することができる：

20

8~30個の炭素原子を有する脂肪アルコール、8~24の鎖長、特に12~18個のC原子を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルカンカルボン酸のモノグリセロールエステル、8~24の鎖長、特に12~18個のC原子を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルカンカルボン酸のジグリセロールエステル、8~24の鎖長、特に12~18個のC原子を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルコールのモノグリセロールエーテル、8~24の鎖長、特に12~18個のC原子を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルコールのジグリセロールエーテル、8~24の鎖長、特に12~18個のC原子を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルカンカルボン酸のプロピレングリコールエステル、ならびに8~24の鎖長、特に12~18個のC原子を有する飽和の、および/または不飽和の分枝状および/または非分枝状アルカンカルボン酸のソルビタンエステル。

30

【0242】

特に有利なW/O乳化剤は、グリセリルモノステアレート、グリセリルモノイソステアレート、グリセリルモノミリステート、グリセリルモノオレエート、ジグリセリルモノステアレート、ジグリセリルモノイソステアレート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールモノイソステアレート、プロピレングリコールモノカプリレート、プロピレングリコールモノラウレート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノカプリレート、ソルビタンモノイソオレエート、スクロースジステアレート、セチルアルコール、ステアリルアルコール、アラキシルアルコール、ベヘニルアルコール、イソベヘニルアルコール、セラキルアルコール、キミルアルコール、ポリエチレングリコール(2)ステアリルエーテル(ステアレス-2)、グリセリルモノラウレート、グリセリルモノカプリネート、グリセリルモノカプリレートまたはPEG-30ジポリヒドロキシステアレートである。

40

【0243】

調製物は、通常このタイプの調製物において使用する化粧品アジュバント、例えば増粘剤、柔軟剤、保湿剤、界面活性剤、乳化剤、防腐剤、消泡剤、香料、ろう、ラノリン、噴射剤、染料および/または色素、ならびに化粧品において通常使用する他の成分を含んでもよい。

50

【0244】

使用する分散剤または可溶化剤は、油、ろうもしくは他の脂肪性物質、低級モノアルコールもしくは低級ポリオールまたはそれらの混合物であり得る。特に好ましいモノアルコールまたはポリオールは、エタノール、i - プロパノール、プロピレングリコール、グリセロールおよびソルビトールを含む。

【0245】

本発明の好ましい態様は、保護クリームまたは乳剤の形態であり、例えば脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪酸エステル、特に脂肪酸のトリグリセリド、ラノリン、天然の、および人工の油またはろうならびに乳化剤を水の存在下で含むエマルジョンである。

【0246】

さらなる好ましい態様は、天然の、または人工の油およびろうに基づく油性ローション、ラノリン、脂肪酸エステル、特に脂肪酸のトリグリセリド、または低級アルコール、例えばエタノール、またはグリセロール、例えばプロピレングリコールおよび/またはポリオール、例えばグリセロールに基づく油性アルコール性ローション、ならびに油、ろうおよび脂肪酸のトリグリセリドなどの脂肪酸エステルである。

【0247】

調製物はまた、1種または2種以上の、エタノール、プロピレングリコールまたはグリセロールなどの低級アルコールまたはポリオール、およびケイ質土などの増粘剤を含むアルコール性ゲルの形態にあってもよい。油性アルコール性ゲルはまた、天然の、もしくは人工の油またはろうを含む。

【0248】

固体スティックは、天然の、または合成のろうおよび油、脂肪アルコール、脂肪酸、脂肪酸エステル、ラノリンおよび他の脂肪性物質からなる。

調製物をエアゾールとして処方する場合には、アルカン、フルオロアルカンおよびクロロフルオロアルカン、好ましくはアルカンなどの慣習的な噴射剤を、一般的に使用する。

【0249】

上に記載した式Iで表される化合物は蛍光放射体であり、したがって同様に電子デバイスにおいて使用することができる。

本発明は、したがってさらに、上に記載した少なくとも1種の式Iで表される化合物を含む電子デバイスに関する。

【0250】

ここでの電子デバイスは、少なくとも1種の有機化合物を含む少なくとも1つの層を含むデバイスを意味するものと解釈される。しかしながら、ここでの構成成分はまた、無機物質またはまた完全に無機物質から構築された層を含んでもよい。

【0251】

電子デバイスは、好ましくは、有機エレクトロルミネセントデバイス(OLE D)、有機集積回路(O - I C)、有機電界効果トランジスタ(O - F E T)、有機薄膜トランジスタ(O - T F T)、有機発光トランジスタ(O - L E T)、有機太陽セル(O - S C)、有機光学検出器、有機光受信器、有機フィールドクエンチ(field-quench)デバイス(O - F Q D)、発光電気化学セル(L E C)、有機レーザーダイオード(O - レーザー)、有機プラズモン放射デバイス(D. M. Koller et al., Nature Photonics 2008, 1-4)および電子写真デバイス、好ましくは有機エレクトロルミネセントデバイス(OLE D)または有機発光電気化学セル(OLE C)からなる群から選択される。

【0252】

有機エレクトロルミネセントデバイスは、カソード、アノードおよび少なくとも1つの放射層を含む。これらの層とは別に、それはまた、さらなる層、例えば各場合において1つまたは2つ以上の正孔注入層、正孔輸送層、正孔遮断層、電子輸送層、電子注入層、励起子遮断層および/または電荷発生層を含んでもよい。同様に、例えば励起子遮断機能を有する中間層が、2つの放射層の間に導入されることが、可能である。しかしながら、これらの層の各々が必ずしも存在する必要はないことを、指摘すべきである。

【0253】

可能な層構造は、例えば以下のものである：カソード／EML／中間層／緩衝層／アノード、ここでEMLは放射層を表す。ここでの有機エレクトロルミネセントデバイスは、1つの放射層または複数の放射層を含んでもよい。複数の放射層が存在する場合には、これらは、好ましくは、380nmと750nmとの間に全体で複数の発光極大を有し、この結果全体として白色発光を生じ、すなわち蛍光を発するかまたはリン光を発することができる様々な放射化合物を、放射層において使用する。特に好ましいのは、3層系であり、ここで3つの層は、青色、緑色およびオレンジ色または赤色発光を示す（基本的構造について、例えばWO 2005/011013を参照）。さらに、光学的カップリングアウト(coupling-out)層を、電極の一方または両方に適用してもよい。

10

【0254】

この特定の適用のために本発明の式Iで表される化合物と組み合わせることができるさらなる有機的に機能性の材料は、例えばホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料(ETM)、電子注入材料(EIM)、正孔輸送材料(HTM)、正孔注入材料(HIM)、電子遮断材料(EBM)、正孔遮断材料(HBM)、励起子遮断材料(ExBM)および/または放射体である。

【0255】

本発明は、したがってさらに、上に記載した式Iで表される1種または2種以上の化合物ならびにホスト材料、マトリックス材料、電子輸送材料、電子注入材料、正孔輸送材料、正孔注入材料、電子遮断材料、正孔遮断材料、励起子遮断材料および/または放射体の群から選択される少なくとも1種のさらなる有機的に機能性材料を含む処方物またはまた組成物に関する。

20

【0256】

電子デバイスにおける式Iで表される化合物の使用の場合の本発明の好ましい態様において、少なくとも1種の式Iで表される化合物を、発光層において使用し、好ましくは少なくとも1種のさらなる化合物との混合物中で使用する。混合物中の式Iで表される化合物が発光化合物(ドーパント)であるのが、好ましい。好ましいホスト材料は、発光が式Iで表される化合物の発光よりも短い波長であるかまたは全く発光しない有機化合物である。

【0257】

本発明は、したがってさらに、上に記載した有機エレクトロルミネセントデバイスであって、上に記載した式Iで表される少なくとも1種の化合物を蛍光放射体として使用することを特徴とする、前記有機エレクトロルミネセントデバイスに関する。

30

【0258】

式Iで表される化合物の放射層の混合物中での比率は、0.1～99.0重量%、好ましくは0.5～50.0重量%、特に好ましくは1.0～20.0重量%、特に1.0～10.0重量%である。対応して、ホスト材料の層中での比率は、1.0～99.9重量%、好ましくは50.0～99.5重量%、特に好ましくは80.0～99.0重量%、特に90.0～99.0重量%である。

【0259】

好適なホスト物質は、様々な群の物質である。好ましいホスト材料は、オリゴアリーレン(例えばEP 676461による2, 2', 7, 7'-テトラフェニルスピロピフルオレンもしくはジナフチルアントラセン)、特に縮合した芳香族基を含むオリゴアリーレン、オリゴアリーレンビニレン(例えばEP 676461によるDPVB iもしくはスピロ-DPVB i)、ポリポーダル(polypodal)金属錯体(例えばWO 04/081017による)、正孔伝導化合物(例えばWO 04/058911による)、電子伝導化合物、特にケトン、ホスフィンオキシド、スルホキシドなど(例えばWO 05/084081もしくはWO 05/084082による)、アトロプ異性体(例えば公表されていない出願EP 04026402.0による)またはボロン酸誘導体(例えば公表されていない出願EP 05009643.7による)のクラスから選択される。

40

【0260】

50

特に好ましいホスト材料は、ナフタレン、アントラセンおよび／もしくはピレンを含むオリゴアリーレンまたはこれらの化合物のアトロブ異性体、オリゴアリーレンビニレン、ケトン、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドのクラスから選択される。極めて特に好ましいホスト材料は、アントラセンおよび／もしくはピレンまたはこれらの化合物のアトロブ異性体、ホスフィンオキシドおよびスルホキシドを含むオリゴアリーレンのクラスから選択される。

【0261】

本発明の式Iで表される化合物と組み合わせて使用することができる特に好適なマトリックス物質は、芳香族ケトン、芳香族ホスフィンオキシドもしくは芳香族スルホキシドもしくはスルホン、例えばWO 2004/013080、WO 2004/093207、WO 2006/005627もしくはWO 2010/006680によるトリアリールアミン、カルバゾール誘導体、例えばCBP(N, N-ビスカルバゾリルピフェニル)またはWO 2005/039246、US 2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527もしくはWO 2008/086851に開示されているカルバゾール誘導体、例えばWO 2007/063754もしくはWO 2008/056746によるインドロカルバゾール誘導体、例えばEP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160によるアザカルバゾール誘導体、例えばWO 2007/137725によるパイポラマトリックス物質、例えばWO 2005/111172によるシラン、例えばWO 2006/117052によるアザボロールもしくはボロンエステル、例えばWO 2010/015306、WO 2007/063754もしくはWO 2008/056746によるトリアジン誘導体、例えばEP 652273もしくはWO 2009/ による亜鉛錯体、例えば公表されていない出願DE 102008056688.8によるジアザシロールもしくはテトラアザシロール誘導体、例えば公表されていない出願DE 102009022858.6によるジアザホスホール誘導体、または例えば公表されていない出願DE 102009023155.2およびDE 102009031021.5によるインデノカルバゾール誘導体である。

10

20

【0262】

好適なリン光を発する化合物(三重項放射体)は、特に、例えば可視領域および／または紫外線領域において、および／または赤外線領域において、好適な励起において光O放射線を発光し、さらに20より大きい、好ましくは38より大きく84より小さい、特に好ましくは56より大きく80より小さい原子番号を有する少なくとも1種の原子を含む化合物である。使用するリン光を発する放射体は、好ましくは銅、モリブデン、タングステン、レニウム、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銀、金またはユウロピウムを含む化合物、特にイリジウムまたは白金を含む化合物である。

30

【0263】

上に記載した放射体の例は、出願WO 00/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO 2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373およびUS 2005/0258742によって明らかにされている。一般的に、リン光を発するOLEDについての従来技術に従って使用する、および有機エレクトロルミネセンスの領域における当業者に知られているすべてのリン光を発する錯体が、好適であり、当業者は、さらなるリン光を発する錯体を、進歩性を伴わずに使用することができるであろう。

【0264】

リン光を発する金属錯体は、好ましくはIr、Ru、Pd、Pt、OsまたはReを含む。リン光を発する金属錯体のための好ましい配位子は、2-フェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体または2-フェニルキノリン誘導体である。すべてのこれらの化合物は、例えば青色についてフルオロ、シアノおよび／またはトリフルオロメチル置換基によって置換されていてもよい。補助的な配位子は、好ましくはアセチルアセトネートまたはピコリン酸である。

40

【0265】

特に好適なのは、PtまたはPdの四座配位子との錯体(US 2007/0087219)、拡大された環系を有するPtポルフィリン錯体(US 2009/0061681 A1)およびIr錯体、例えば2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H、23H-ポルフィリン

50

- Pt (I I)、テトラフェニル - Pt (I I) テトラベンゾポルフィリン (US 2009/006 1681)、シス - ビス (2 - フェニルピリジナト - N , C ² ') Pt (I I)、シス - ビス (2 - (2 ' - チエニル) ピリジナト - N , C ³ ') Pt (I I)、シス - ビス (2 - (2 ' - チエニル) キノリナト - N , C ⁵ ') Pt (I I)、(2 - (4 , 6 - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C ² ') Pt (I I) (アセチルアセトネート)、またはトリス (2 - フェニルピリジナト - N , C ² ') Ir (I I I) (= Ir (p p y) ₃、緑色)、ビス (2 - フェニルピリジナト - N , C ²) Ir (I I I) (アセチルアセトネート) (= Ir (p p y) ₂ アセチルアセトネート、緑色、US 2001/0053462 A1、Baldo, Thompson et al. Nature 403, (2000), 750-753)、ビス (1 - フェニルイソキノリナト - N , C ² ') (2 - フェニルピリジナト - N , C ² ') イリジウム (I I I)、ビス (2 - フェニルピリジナト - N , C ² ') (1 - フェニルイソキノリナト - N , C ² ') イリジウム (I I I)、ビス (2 - (2 ' - ベンゾチエニル) ピリジナト - N , C ³ ') イリジウム (I I I) (アセチルアセトネート)、ビス (2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C ² ') イリジウム (I I I) (ピコリネート (piccolinate)) (Firpic、青色)、ビス (2 - (4 ' , 6 ' - ジフルオロフェニル) ピリジナト - N , C ² ') Ir (I I I) (テトラキス (1 - プラゾリル) ボレート)、トリス (2 - (ビフェニル - 3 - イル) - 4 - tert - ブチルピリジン) イリジウム (I I I)、(p p z) ₂ Ir (5 p h d p y m) (US 2009/0061681 A1)、(4 5 o o p p z) ₂ Ir (5 p h d p y m) (US 2009/0061681 A1)、2 - フェニルピリジン - Ir 錯体の誘導体、例えば P Q Ir (= イリジウム (I I I) ビス (2 - フェニルキノリル - N , C ² ') アセチルアセトネート)、トリス (2 - フェニルイソキノリナト - N , C) Ir (I I I) (赤色)、ビス (2 - (2 ' - ベンゾ [4 , 5 - a] チエニル) ピリジナト - N , C ³) Ir (アセチルアセトネート) ([B t p ₂ Ir (a c a c)]、赤色、Adachi et al. Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1622-1624) である。

10

20

30

40

50

【 0 2 6 6 】

同様に好適なのは、Tb³⁺およびEu³⁺などの3価のランタニドの錯体(J. Kido et al. Appl. Phys. Lett. 65 (1994), 2124、Kido et al. Chem. Lett. 657, 1990、US 2007/0252517 A1)またはPt (I I)、Ir (I)、Rh (I)のマレオニトリルジチオレートとのリン光を発する錯体(Johnson et al., JACS 105, 1983, 1795)、Re (I)トリカルボニル - ジイミン錯体 (とりわけWrighton, JACS 96, 1974, 998)、シアノ配位子およびビピリジルまたはフェナントロリン配位子とのOs (I I)錯体(Ma et al., Synt h. Metals 94, 1998, 245)である。

【 0 2 6 7 】

三座配位子を有するさらなるリン光を発する放射体は、US 6824895およびUS 10/729238に記載されている。赤色を発光するリン光を発する錯体は、US 6835469およびUS 6830828に見出される。

【 0 2 6 8 】

上に記載した式 I で表される化合物を、好ましくは、本出願において1種または2種以上のさらなる蛍光体物質 (一重項放射体) と組み合わせて使用することができる。本発明の意味における蛍光は、低いスピン多重度を有する励起状態からの、すなわちスピン状態 S = 1 からのルミネセンスを意味するものと解釈される。

【 0 2 6 9 】

好適な蛍光体化合物 (一重項放射体) は、特に、好適な励起上で、例えば可視領域および/または紫外線領域において、および/または赤外線領域において光または放射線を発する化合物である。

好ましいドーパント (放射体) は、モノスチリルアミン、ジスチリルアミン、トリスチリルアミン、テトラスチリルアミン、スチリルホスフィン、スチリルエーテルおよびアリールアミンのクラスから選択される。

【 0 2 7 0 】

モノスチリルアミンは、1つの置換されたかまたは非置換のスチリル基および少なくと

も1つの、好ましくは芳香族のアミンを含む化合物を意味するものと解釈される。ジスチリルアミンは、2つの置換されたかまたは非置換のスチリル基および少なくとも1つの、好ましくは芳香族のアミンを含む化合物を意味するものと解釈される。トリスチリルアミンは、3つの置換されたかまたは非置換のスチリル基および少なくとも1つの、好ましくは芳香族のアミンを含む化合物を意味するものと解釈される。テトラスチリルアミンは、4つの置換されたかまたは非置換のスチリル基および少なくとも1つの、好ましくは芳香族のアミンを含む化合物を意味するものと解釈される。

【0271】

本発明のさらなる態様において、本発明の有機エレクトロルミネセントデバイスは、個別の正孔注入層および/または正孔輸送層および/または正孔遮断層および/または電子輸送層を含まず、すなわち放射層は、正孔注入層もしくはアノードに直接隣接しており、かつ/または放射層は、電子輸送層もしくは電子注入層もしくはカソードに直接隣接しており、それは、例えばWO 2005/053051に記載されているとおりである。さらに、例えばWO 2009/030981に記載されているように、放射層中の金属錯体と同一であるかまたは類似した金属錯体を放射層に直接隣接する正孔輸送または正孔注入材料として使用することが、可能である。

10

【0272】

電子デバイスにおける特定の適用における本発明のさらなる態様は、本発明の化合物の1種または2種以上および1種または2種以上の溶媒を含む処方物に関する。当該処方物は、溶液からの層の製造に高度に適している。

20

【0273】

好適であり、好ましい溶媒は、例えばトルエン、アニソール、キシレン、安息香酸メチル、ジメチルアニソール、トリメチルベンゼン、テトラリン、ペラトロール、テトラヒドロフラン、クロロベンゼンまたはジクロロベンゼンおよびそれらの混合物である。

本発明の有機エレクトロルミネセントデバイスを、例えばディスプレイにおいて、またはライトニング目的のために、しかしまた医学的または化粧品用途のために使用することができる。

【0274】

本発明の化合物は、発光デバイスにおいて使用するのに適している。これらの化合物を、したがって極めて多用途の方式において使用することができる。ここでの適用の主な領域のいくつかは、ディスプレイまたはライトニング技術である。当該化合物およびこれらの化合物を含むデバイスを光線治療(phototherapy)の領域において使用することが、さらに特に有利である。

30

【0275】

光線治療または光線療法(light therapy)は、多くの医学的および/または化粧品の領域において使用される。本発明の化合物およびこれらの化合物を含むデバイスを、したがってすべての疾患の療法および/もしくは予防および/もしくは診断のために、ならびに/または当業者が光線治療の使用を考慮する化粧品用途において使用することができる。照射に加えて、光線治療の用語はまた、光線力学的療法(PDT)ならびに一般的に消毒および殺菌を含む。光線治療または光線療法によって処置することができるのは、ヒトまたは動物のみならず、あらゆる他のタイプの生物または非生物材料でもある。これらは、例えば菌類、細菌、微生物、ウイルス、真核生物、原核生物、食物、飲料、水および飲用水を含む。

40

【0276】

光線治療の用語はまた、例えば活性化合物での処置などの光線療法および他のタイプの療法のあらゆるタイプの組み合わせを含む。多くの光線療法は、ヒトおよび動物の皮膚、創傷、粘膜、目、毛髪、爪、爪床、歯肉および舌などの対象の外側の部分を照射するかまたは処置する目的を有する。さらに、本発明による処置または照射をまた、目的の内側で行って、例えば内臓器官(心臓、肺など)または血管または胸部を処置することができる。

50

【 0 2 7 7 】

本発明の適用の治療的および／または化粧品の領域は、好ましくは皮膚疾患および皮膚関連疾患または変化または状態、例えば乾癬、皮膚老化、皮膚しわ、皮膚回春化、拡大した皮膚細孔、セルライト、油性肌／脂肪分の多い肌、毛包炎、日光角化症、前癌性日光角化症、皮膚病変、太陽で痛んだ、および太陽でストレスを受けた(sun-stressed)皮膚、目じりの小じわ、皮膚潰瘍、にきび、酒さ性ざ瘡、にきび、にきび細菌によって生じた瘢痕、脂肪分の多い／油性の皮脂腺およびそれらの周囲の組織の光変調、黄疸、新生児の黄疸、白斑、皮膚癌、皮膚の腫瘍、クリグラー・ナジャー、皮膚炎、アトピー性皮膚炎、糖尿病性皮膚潰瘍および皮膚の脱感作の群から選択される。

【 0 2 7 8 】

特に好ましいのは、本発明の目的のために、乾癬、にきび、セルライト、皮膚しわ、皮膚老化、黄疸および白斑の処置および／または予防である。

【 0 2 7 9 】

組成物および／または本発明の組成物を含むデバイスのための本発明の適用のさらなる領域は、炎症性疾患、関節リウマチ、疼痛療法、創傷、神経疾患および状態の処置、浮腫、パジェット病、原発性の、および転移性の腫瘍、結合組織疾患または変化、哺乳動物の組織中の線維芽細胞から生じるコラーゲン、線維芽細胞および細胞レベルにおける変化、網膜の照射、新生血管の、および肥大性の疾患、アレルギー反応、気道の照射、発汗、眼性の新生血管の疾患、ウイルス感染、特にいぼおよび陰部疣贅の処置のための単純ヘルペスまたはHPV（ヒトパピローマウイルス）によって生じた感染症の群から選択される。

【 0 2 8 0 】

特に好ましいのは、本発明の目的のために、関節リウマチ、ウイルス感染および疼痛の処置および／または予防である。

【 0 2 8 1 】

化合物および／または本発明の化合物を含むデバイスのための本発明の適用のさらなる領域は、冬期うつ病、睡眠病、気分を改善するための照射、疼痛、特に、例えば緊張または関節痛によって生じた筋肉痛の低減、関節の凝りの解消および歯のホワイトニング（ブリーチ）から選択される。

【 0 2 8 2 】

化合物および／または本発明の化合物を含むデバイスのための本発明の適用のさらなる領域は、消毒の群から選択される。本発明の化合物および／または本発明のデバイスを、消毒、殺菌または保存の目的のために、あらゆるタイプの目的（非生物）または対象（例えばヒトおよび動物などの生物）の処置のために使用することができる。

【 0 2 8 3 】

これは、例えば、創傷の消毒、細菌の低減、手術器具または他の物品の消毒、食糧の、液体の、特に水、飲用水および他の飲料の消毒または保存、粘膜および歯肉および歯の消毒を含む。ここでの消毒は、細菌および病原菌などの所望されない効果の生きている微生物学的原因物質の低減を意味するものと解釈される。

【 0 2 8 4 】

上に述べた光線治療の目的のために、本発明の化合物を含むデバイスは、好ましくは、250～1250nm、特に好ましくは300～1000nmおよびとりわけ好ましくは400～850nmの波長を有する光を発する。

【 0 2 8 5 】

本発明の特に好ましい態様において、本発明の化合物を、光線治療の目的のための有機発光ダイオード（OLED）または有機発光電気化学セル（OLEC）において使用する。OLEDおよびOLECの両方は、単層または多層構造を有するあらゆる所望の断面（例えば円形、楕円形、多角形、正方形）を有する平面状の、または繊維様の構造を有することができる。

【 0 2 8 6 】

これらのOLECおよび／またはOLEDを、さらなる機械的、接着剤および／または

10

20

30

40

50

電子素子（例えば電池ならびに／または照射時間、強度および波長の調整のための制御ユニット）を含む他のデバイス中に設置することができる。本発明のOLECおよび／またはOLEDを含むこれらのデバイスは、好ましくはプラスター、パッド、テープ、包帯、血圧測定バンド、毛布、フード、寝袋、布地およびステントを含む群から選択される。

【0287】

より低い照射強度の均一な照射が、事実上任意の部位において、および任意の時刻において、OLEDおよび／またはOLECを使用する本発明のデバイスを活用して可能であるので、前記治療的および／または化粧品の目的のための前記デバイスの使用は、従来技術と比較して特に有利である。当該照射を、入院患者として、外来患者として、および／または患者自身によって、すなわち医学的または化粧品の専門家による開始を伴わずに行うことができる。

10

【0288】

したがって、例えば、プラスターを、衣類の下に着用することができるので、照射がまた、業務時間中に、余暇時間において、または睡眠中に可能である。複雑な入院患者／外来患者処置を、多くの場合において回避するか、またはそれらの頻度を減少させることができる。本発明のデバイスは、再使用を意図するか、または1回、2回もしくは3回の使用の後に処分することができる使い捨ての物品であってもよい。

【0289】

従来技術に対するさらなる利点は、例えば熱の発生がより小さいことおよび情緒性である。したがって、黄疸のために処置されている新生児を、典型的に保育器中で両親との身体的接触を伴わずに目隠しして照射しなければならない、それは、両親および新生児についての情緒的ストレス状況を表す。本発明のOLEDおよび／またはOLECを含む本発明による、毛布を活用して、情緒的ストレスを、著しく低減することができる。さらに、小児のより良好な温度制御が、本発明のデバイスの、慣用の照射装置と比較して低減した熱の発生により可能である。

20

【0290】

さらなるコメントがなくても、当業者は上記の記載を最も広い範囲において利用することができるであろうことが、推測される。好ましい態様および例は、したがって単に、いかなる方法においても絶対に限定するものではない記載的な開示であると見なされるべきである。以上および以下で述べたすべての出願および刊行物の完全な開示内容は、参照によって本出願中に組み入れられる。個々の含有物の例の調製物中の重量比によるパーセン

30

【0291】

本発明のさらなる重要な特徴および利点は、従属請求項および例から生じる。上に述べた特徴および尚以下で説明するべきである特徴を、示したそれぞれの組み合わせにおいてのみならず、他の組み合わせにおいても、または本発明の文脈から離れずに分離して使用することができることは、言うまでもない。

【0292】

例：

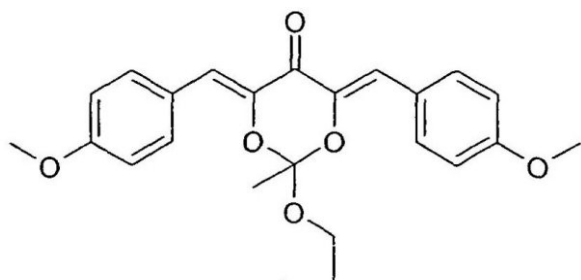
例1：(4Z, 6Z) - 2 - エトキシ - 4, 6 - ビス[(4 - メトキシフェニル)メチレン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オンの合成

40

20 mlのエタノール中の1.96 gの水酸化カリウム(34.89 mmol; 2.24当量)を、最初に導入する。10 mlのエタノールに溶解した2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサソ - 5 - オン(2.5 g; 15.61 mmol; 1当量)を加え、4.24 gの4 - メトキシベンズアルデヒド(34.89 mmol、2.34当量)を、その後30分にわたって滴加する。混合物を、その後還流下で3時間加熱する。エタノールを蒸留除去し、室温に冷却し、50 mlの水を加えた後、固体が沈殿し、それを、10 mlの水で洗浄する。得られた固体を、85 mlの沸騰エタノール中で再結晶する。乾燥によって、生成物が黄色結晶として得られる。

【化 1 2】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.81 (d, 4x Ar-H), 7.01 (d, 4x Ar-H), 6.82 (s, 2x C=CHAr), 3.81 (s, 2x Ar-CH₃), 3.60 (q, O-CH₂-), 1.97 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃).



10

【 0 2 9 3 】

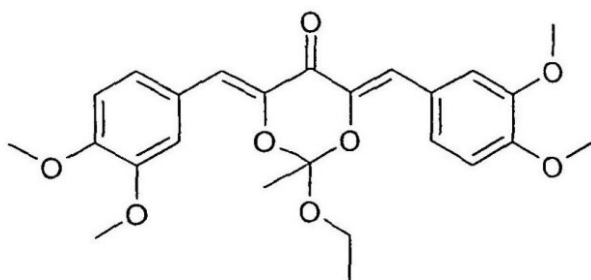
例 2 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンを、3 , 4 - ジメトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z , 6 Z) - 4 , 6 - ビス [3 , 4 - ジメトキシフェニル] メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

20

【化 1 3】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.50 (d, 2x Ar-H), 7.44 (dd, 2x Ar-H), 7.03 (d, 2x Ar-H), 6.93 (s, 2x C=CHAr), 3.81 (s, 4x Ar-CH₃), 3.61 (q, O-CH₂-), 1.98 (s, C-CH₃), 1.03 (t, CH₂-CH₃).



30

【 0 2 9 4 】

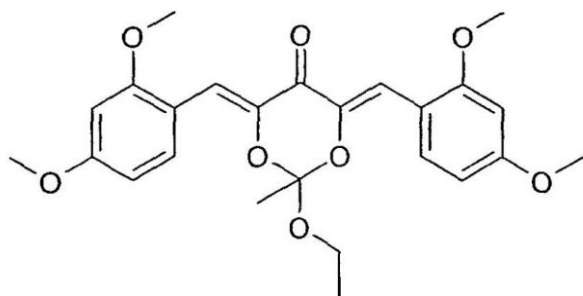
例 3 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンを、2 , 4 - ジメトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z , 6 Z) - 4 , 6 - ビス [2 , 4 - ジメトキシフェニル] メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

40

【化 1 4】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.03 (d, 2x Ar-H), 7.14 (s, 2x Ar-H), 6.63 (m, 2x Ar-H, 2x C=CHAr), 3.87 (s, 2x Ar- CH_3), 3.82 (s, 2x Ar- CH_3), 3.56 (q, O- CH_2 -), 1.93 (s, C- CH_3), 1.03 (t, CH_2 - CH_3).



10

【 0 2 9 5】

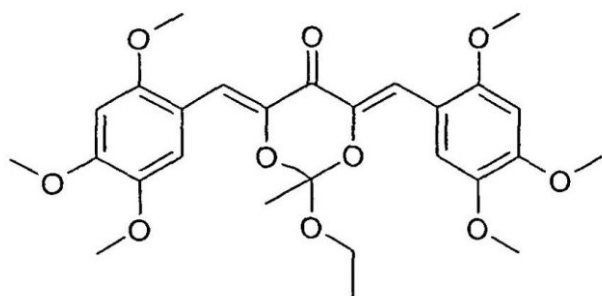
例 4 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、2 , 4 , 5 - トリメトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z , 6 Z) - 4 , 6 - ビス [2 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル] メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンがオレンジ色結晶として得られる。

20

【化 1 5】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.71 (s, 2x Ar-H), 7.16 (s, 2x Ar-H), 6.74 (s, 2x C=CHAr), 3.87 (s, 2x Ar- CH_3), 3.83 (s, 2x Ar- CH_3), 3.74 (s, 2x Ar- CH_3), 3.59 (q, O- CH_2 -), 1.94 (s, C- CH_3), 1.03 (t, CH_2 - CH_3).



30

【 0 2 9 6】

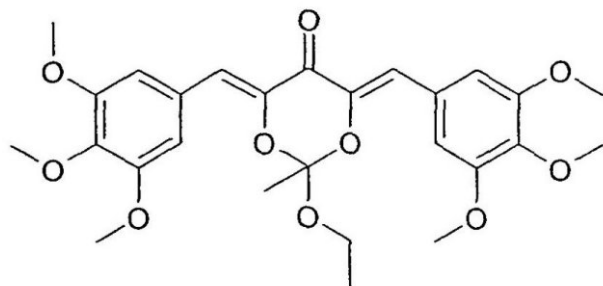
例 5 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、3 , 4 , 5 - トリメトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z , 6 Z) - 4 , 6 - ビス [3 , 4 , 5 - トリメトキシフェニル] メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

40

【化 1 6】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.23 (s, 4x Ar-H), 6.85 (s, 2x C=CHAr), 3.82 (s, 4x mAr-CH₃), 3.72 (s, 2x pAr-CH₃), 3.62 (q, O-CH₂-), 1.99 (s, C-CH₃), 1.05 (t, CH₂-CH₃).



10

【 0 2 9 7】

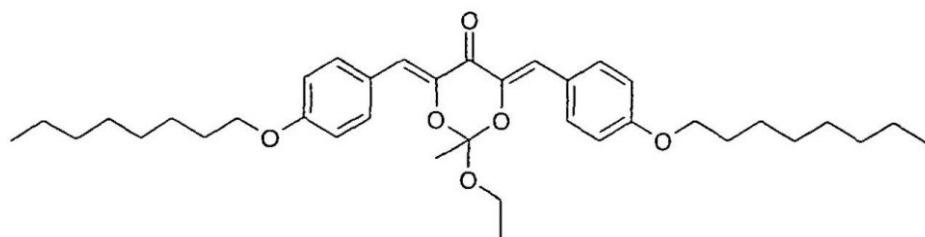
例 6 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - オクチルオキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z , 6 Z) - 4 , 6 - ビス [(4 - オクチルオキシフェニル) メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

20

【化 1 7】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.79 (d, 4x Ar-H), 7.00 (d, 4x Ar-H), 6.81 (s, 2x C=CHAr), 4.02 (t, 2x CH₂), 3.60 (q, O-CH₂-), 1.97 (s, C-CH₃), 1.73 (m, 2x CH₂), 1.47-1.20 (m, 10x CH₂), 1.05 (t, CH₂-CH₃), 0.86 (t, 2x CH₃).



30

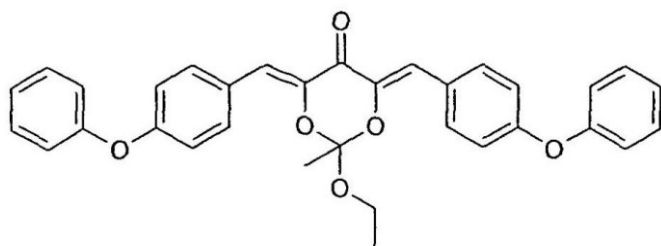
【 0 2 9 8】

例 7 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - フェノキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z , 6 Z) - 4 , 6 - ビス [(4 - フェノキシフェニル) メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

【化 18】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 7.88$ (d, 4x r-H), 7.43 (m, 4x Ar-H), 7.19 (m, 2x Ar-H), 7.08 (m, 4x Ar-H), 7.01 (d, 4x Ar-H), 6.85 (s, 2x C=CHAr), 3.61 (q, O-CH₂-), 1.96 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃).



10

【0299】

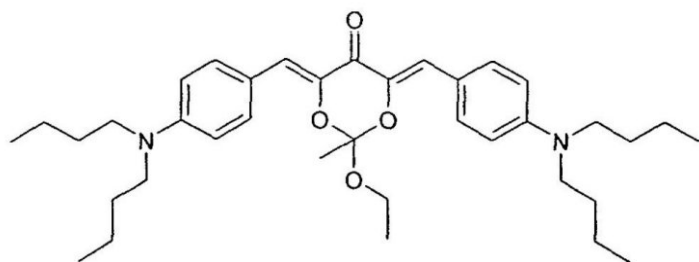
例 8 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - ジブチルアミノベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、(4 Z, 6 Z) - 4, 6 - ビス[[(4 - ジブチルアミノ)フェニル]メチレン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オンが赤色結晶として得られる。

20

【化 19】

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 7.64$ (d, 4x Ar-H), 6.70 (s, 2x C=CHAr), 6.66 (d, 4x Ar-H), 3.58 (q, O-CH₂-), 1.92 (s, C-CH₃), 1.52 (m, 4x CH₂), 1.33 (m, 4x CH₂), 1.03 (t, CH₂-CH₃), 0.92 (t, 4x CH₃).



30

【0300】

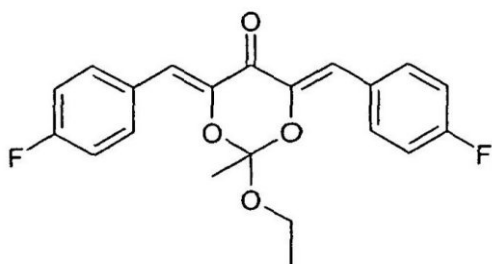
例 9 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - フルオロベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2, 6 - ビス - [1 - (4 - フルオロフェニル)メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1, 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

40

【化 2 0】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.90 (dd, 4x Ar-H), 7.27 (t, 4x Ar-H), 6.87 (s, 2x C=CHAr), 3.59 (q, O-CH_2 -), 1.99 (s, C-CH_3), 1.02 (t, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).



10

【 0 3 0 1】

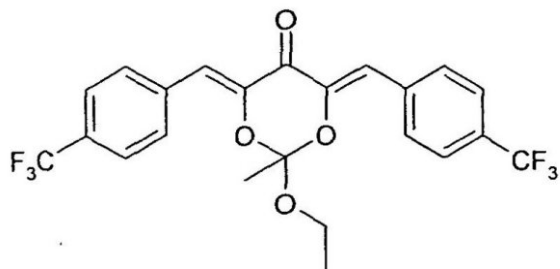
例 1 0 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - トリフルオロメチルベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

20

【化 2 1】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.03 (d, 4x Ar-H), 7.79 (t, 4x Ar-H), 6.96 (s, 2x C=CHAr), 3.63 (q, O-CH_2 -), 2.03 (s, C-CH_3), 1.03 (t, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).



30

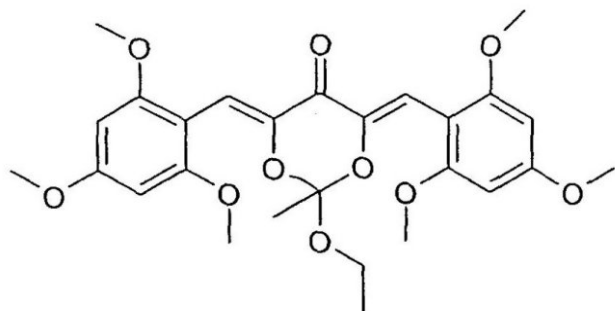
【 0 3 0 2】

例 1 1 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、2 , 4 , 6 - トリメトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (2 , 4 , 6 - トリメトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

【化 2 2】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 6.60 (s, 4x Ar-H), 6.26 (s, 2x C=CHAr), 3.81 (s, p-MeO-Ar), 3.78 (s, 2x o-MeO-Ar), 3.62 (q, O-CH_2 -), 1.60 (s, C-CH_3), 1.08 (t, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).



10

【 0 3 0 3】

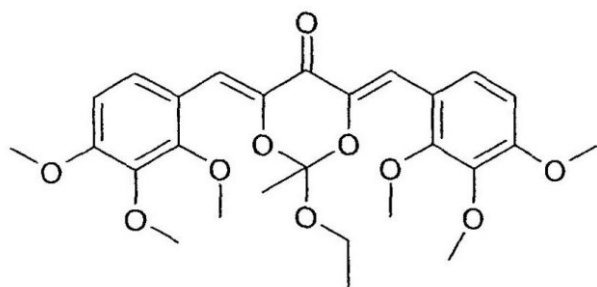
例 1 2 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンを、2 , 3 , 4 - トリメトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (2 , 3 , 4 , - トリメトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

20

【化 2 3】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.85 (d, 4x Ar-H), 7.05 (s, 2x C=CHAr), 6.91 (d, 4x Ar-H), 3.85 (s, MeO-Ar), 3.84 (s, MeO-Ar), 3.77 (s, MeO-Ar), 3.59 (q, O-CH_2 -), 1.94 (s, C-CH_3), 1.04 (t, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$).



30

【 0 3 0 4】

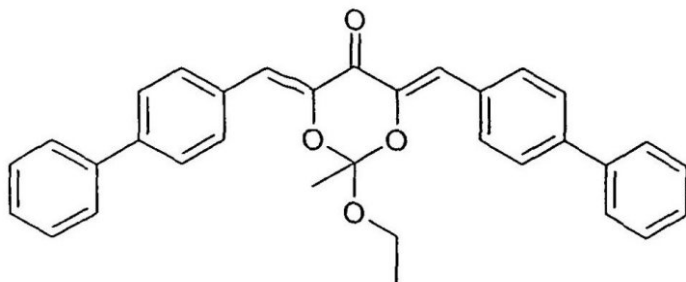
例 1 3 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンを、ピフェニル - 4 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - ピフェニル - 4 - イルメタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキササン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

40

【化 2 4】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.96 (d, 4x Ar-H), 7.75 (t, 8x Ar-H), 7.49 (t, 4x Ar-H), 7.41 (m, 4x Ar-H), 6.94 (s, 2x C=CHAr), 3.66 (q, O-CH₂-), 2.05 (s, C-CH₃), 1.06 (t, CH₂-CH₃).



10

【 0 3 0 5】

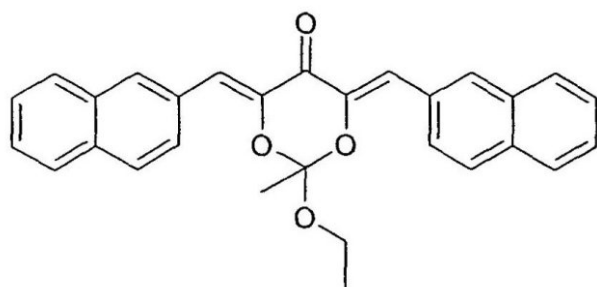
例 1 4 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、ナフタレン - 2 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - ナフタレン - 2 - イルメタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

20

【化 2 5】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.34 (s, 2x Ar-H), 7.92-8.03 (m, 8x Ar-H), 7.55-7.59 (m, 4x Ar-H), 7.05 (s, 2x C=CHAr), 3.69 (q, O-CH₂-), 2.13 (s, C-CH₃), 1.05 (t, CH₂-CH₃).



30

【 0 3 0 6】

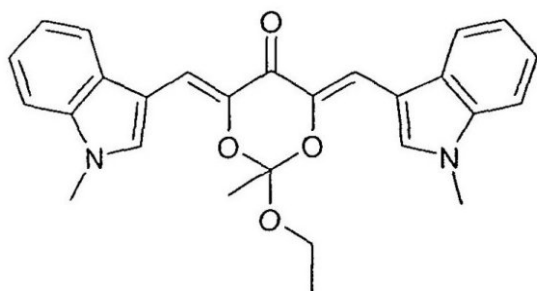
例 1 5 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、1 - メチルインドール - 3 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (1 - メチル - 1 - H - インドール - 3 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンがオレンジ色結晶として得られる。

40

【化 2 6】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.02 (s, 2x Ar-H), 7.86 (d, 2x Ar-H), 7.52 (d, 2x Ar-H), 7.16-7.31 (m, 4x Ar-H), 7.22 (s, 2x C=CHAr), 3.91 (s, 2x N-CH₃), 3.63 (q, O-CH₂-), 2.11 (s, C-CH₃), 1.04 (t, CH₂-CH₃).



10

【 0 3 0 7】

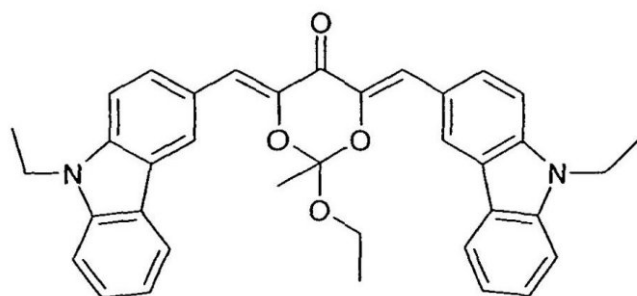
例 1 6 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、9 - エチルカルバゾール - 3 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンがオレンジ色結晶として得られる。

20

【化 2 7】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 8.56 (d, 2x Ar-H), 8.21 (d, 2x Ar-H), 8.03 (dd, 2x Ar-H), 7.67 (t, 2x Ar-H), 7.51 (dt, 2x Ar-H), 7.27 (dt, 2x Ar-H), 7.10 (s, 2x C=CHAr), 4.48 (q, N-CH₂-CH₃), 3.71 (q, O-CH₂-), 2.16 (s, C-CH₃), 1.35 (t, N-CH₂-CH₃), 1.06 (t, CH₂-CH₃).



30

【 0 3 0 8】

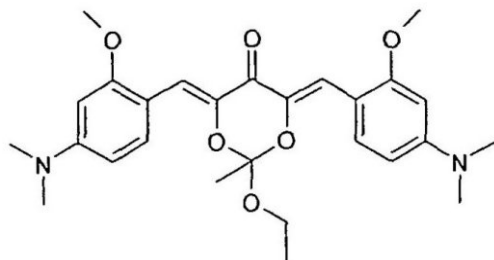
例 1 7 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - ジメチルアミノ - 2 - メトキシベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (4 - ジメチルアミノ - 2 - メトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが赤色結晶として得られる。

40

【化 2 8】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.95 (d, 2x Ar-H), 7.15 (s, 2x C=CHAr), 6.37 (dd, 2x Ar-H), 6.26 (dd, 2x Ar-H), 3.86 (s, 2x MeO-Ar) 3.55 (q, O-CH₂-), 3.00 (s, 2x Me₂N), 1.88 (s, C-CH₃), 1.01 (t, CH₂-CH₃).



10

【 0 3 0 9】

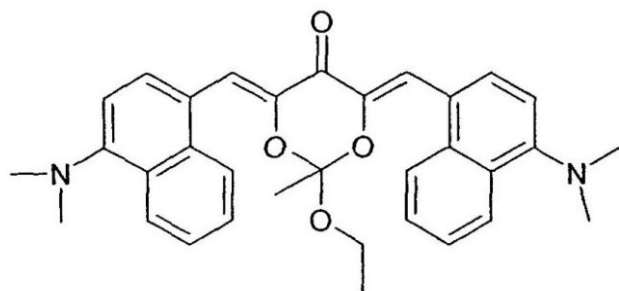
例 1 8 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - ジメチルアミノ - ナフタレン - 1 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (4 - ジメチルアミノナフタレン - 1 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが赤色結晶として得られる。

20

【化 2 9】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ = 8.24 (d, 2x Ar-H), 8.16-8.22 (m, 4x Ar-H), 7.58 (s, 2x C=CHAr), 7.46.-7.68 (dd, 2x Ar-H), 7.19 (d, 2x Ar-H), 3.65 (q, O-CH₂-), 2.91 (s, 2x Me₂N), 1.96 (s, C-CH₃), 1.05 (t, CH₂-CH₃).



30

【 0 3 1 0】

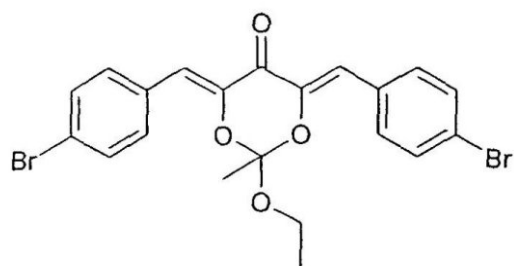
例 1 9 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - プロモベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 , 6 - ビス - [1 - (4 - プロモフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが黄色結晶として得られる。

40

【化 3 0】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.79 (d, 4x Ar-H), 7.63 (d, 4x Ar-H), 6.86 (s, 2x C=CHAr), 3.60 (q, O-CH₂-), 2.00 (s, C-CH₃), 1.02 (t, CH₂-CH₃).



10

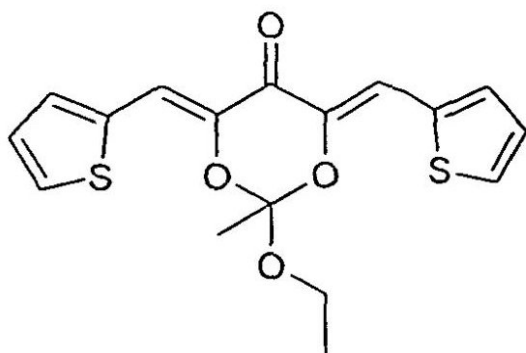
【 0 3 1 1】

例 2 0 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、チオフエン - 2 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 2 - メチル - 4 , 6 - ビス - [1 - チオフエン - 2 - イルメタ - (Z) - イリデン] - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが得られる。

【化 3 1】

20



30

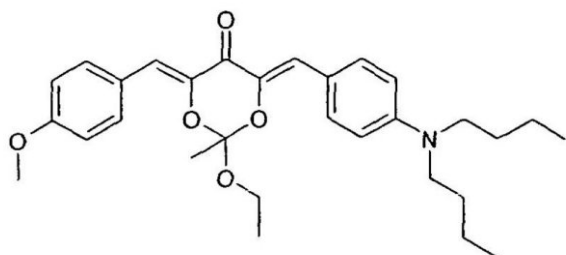
【 0 3 1 2】

例 2 1 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - メトキシ - ベンズアルデヒドおよび 4 - (ジブチルアミノ)ベンズアルデヒドの混合物と、例 1 の反応条件と同様にして反応させる。得られた生成物混合物を、クロマトグラフィーによって分離し、特に化合物 4 - [1 - (4 - ジブチルアミノフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - エトキシ - 6 - [1 - (4 - メトキシフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが得られる。

【化 3 2】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ = 7.78 (d, 2x Ar-H), 7.67 (d, 2x Ar-H), 7.00 (d, 2x Ar-H), 6.67 (s, 2x C=CHAr), 3.79 (s, Ar-OMe), 3.58 (q, O-CH₂-), 3.35 (m, 4xCH₂) 1.94 (s, C-CH₃), 1.52 (m, 2xCH₂), 1.42 (m, 2xCH₂), 1.03 (t, CH₂-CH₃), 0.91 (t, 2x CH₃).



10

【 0 3 1 3 】

例 2 2 :

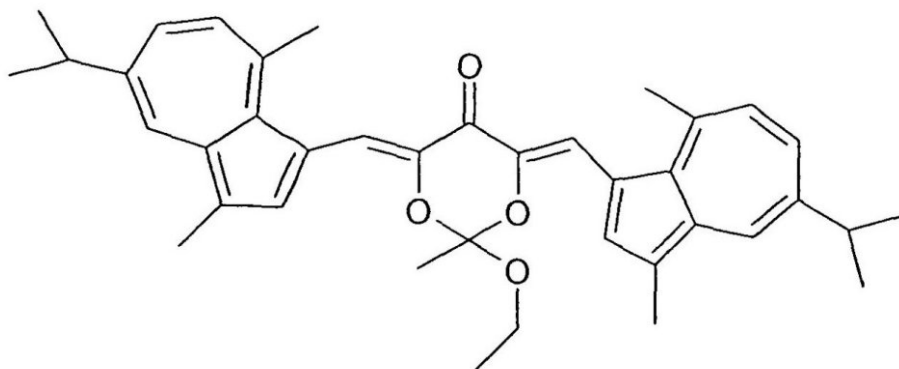
2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、5 - イソプロピル - 3 , 8 - ジメチルアズレン - 1 - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、2 - エトキシ - 4 , 6 - ビス - [1 - (5 - イソプロピル - 3 , 8 - ジメチルアズレン - 1 - イル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが得られる。

20

【化 3 3】

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.41 (s, 2x Ar-H), 8.07 (d, 2x Ar-H), 7.35 (d, 2x Ar-H), 7.04 (s, 2x C=CHAr), 3.72 (q, O-CH₂-), 3.15 (s, 2x Ar-Me), 3.01 (m, 2x CH(CH₃)₂), 2.59 (s, 2x Ar-Me), 2.05 (s, C-CH₃), 1.25 (s, 2xCH(CH₃)₂), 1.13 (t, CH₂-CH₃).

30



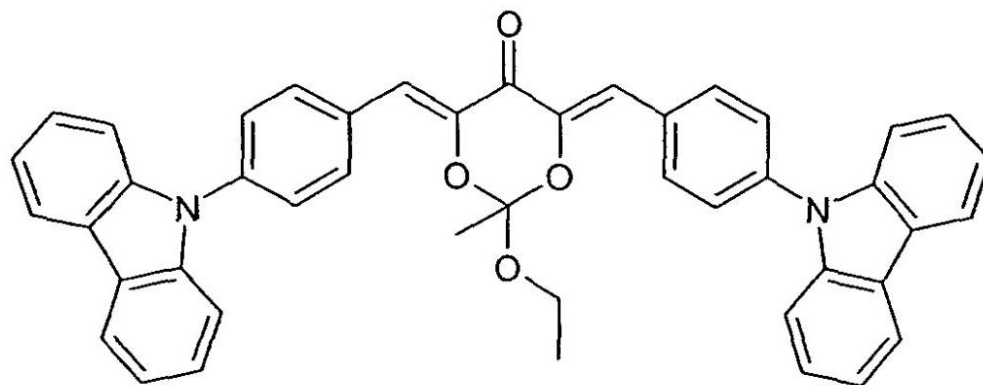
40

【 0 3 1 4 】

例 2 3 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、4 - カルバゾール - 9 - イルベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、4 , 6 - ビス - [1 - (4 - カルバゾール - 9 - イルフェニル) メタ - (Z) - イリデン] - 2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが得られる。

【化 3 4】



10

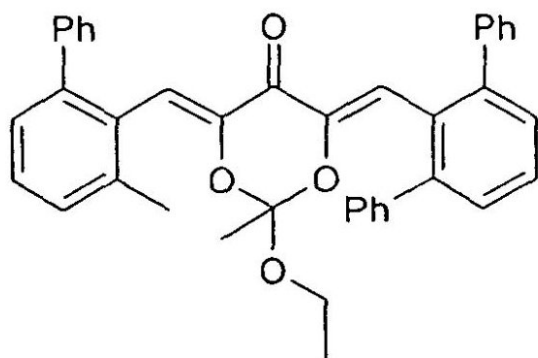
【 0 3 1 5 】

例 2 4 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、[1 , 1 ' , 3 ' , 1 ' '] テルフェニル - 2 ' - カルバルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させる。アルデヒドを、Bahaaaldin Rashidzadeh et al, ARKIVOC 2008 (xvii) 167-172による記載に従って対応して合成することができる。2 - エトキシ - 2 - メチル - 4 , 6 - ビス - [1 - [1 , 1 ' ; 3 ' , 1 ' '] テルフェニル - 2 ' - イルメタ - (Z) - イリデン] - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが、得られる。Ph = フェニルである。

20

【化 3 5】



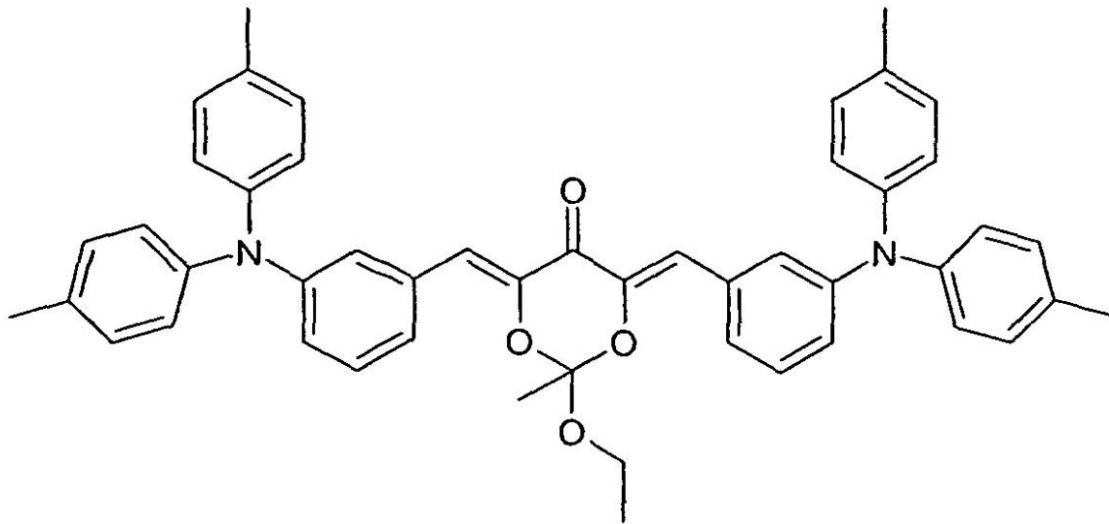
30

【 0 3 1 6 】

例 2 5 :

2 - エトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンを、3 - (ジ - p - トリル アミノ) ベンズアルデヒドと、例 1 の反応条件と同様にして反応させ、4 , 6 - ビス - [1 - [3 - (ジ - p - トリルアミノ) フェニル] メタ - (Z) - イリデン] - 2 - メトキシ - 2 - メチル - 1 , 3 - ジオキサン - 5 - オンが得られる。

【化 3 6】



10

【 0 3 1 7 】

例 A : 吸収強度

吸収強度のために使用した評価基準は、いわゆる E 1 % 値、および示した吸収極大 λ_{max} に関する吸収帯の半値幅である。E 1 % 値は、1 g / 100 ml の濃度に対して外挿した吸収極大での消滅を示す。この目的のために、エタノール中の物質の吸収スペクトルを、希薄溶液において記録する。値を、クルクミンおよびベータ - カロチンの参照スペクトルと比較する。

20

【 0 3 1 8 】

【表 1】

試験物質	λ_{max}	E 1 % 値	半値幅 [nm]
例 1 による	402	873	84
例 2 による	412	617	85
例 3 による	419	688	93
例 4 による	444	304	92
例 5 による	394	647	85
例 6 による	404	557	87
例 7 による	389	675	84
例 8 による	486	953	105
クルクミン	426	1507	78
ベーターカロチン	453	408	88

30

40

【 0 3 1 9 】

例 B : 熱安定性 :

熱安定性を、熱重量分析方法 (機器 TGA Q5000 V3.10 Build 258、温度範囲 RT ~ 800 °C、加熱速度 10 K / 分) を活用して決定する。

【 0 3 2 0 】

【表 2】

試験物質	98%の重量が尚存在した温度
例 4 による	256℃
例 8 による	274℃
クルクミン (比較)	223℃
ベーターカロチン (比較)	84℃

【0321】

10

熱安定性は優れており、これは、式 I で表される染料、例えば例 4 および 8 の化合物の、例えばプラスチック中への包含などの高温での加工が、また分解を伴わずに可能であることを意味する。

【0322】

例 C : 蛍光測定

表中に示したエタノール中の物質濃度を、Aminco Bowman 2 蛍光分光計を使用して測定する (セル厚さ 1 cm ; 励起 220 ~ 600 nm ; 発光 220 ~ 800 nm ; スペクトルギャップ幅 (励起) 4 nm、(発光) 8 nm ; 記録速度 10 nm / 分 ; ステップ幅 (励起) 5 nm、(発光) 4 nm。

【0323】

20

【表 3】

物質	測定濃度	励起	発光
例 4 による	0.00436 mg/ml	440nm	596nm
例 8 による	0.00048 mg/ml	485nm	640nm
例 17 による	0.00045 mg/ml	490nm	632nm

30

【0324】

例 D : 溶解度

溶解度の決定を、安息香酸フェネチル(X-Tend 226)において行った :

【表 4】

試験物質	X-Tend 226 への溶解度：
例 1 による	2.8%
例 2 による	1.2%
例 3 による	1.0%
例 4 による	<0.1%
例 5 による	1.1%
例 6 による	1.0%
例 7 による	2.2%
例 8 による	2.8%
クルクミン	0.4%
ベーターカロチン	0.2%

10

20

【0325】

例 E：皮膚着色試験

ヒト角質層の試料を染色するために、以下の手順をたどる：約 0.3 cm^2 の大きさを有する 1 片のヒト角質層を、例 8 による化合物の 0.6% 溶液中で 48 時間インキュベートする（溶媒混合物：テトラヒドロフラン / エチレングリコール / リン酸緩衝液 pH 6 = 50 / 47 / 3）。皮膚の片は、強度の橙赤色になる。皮膚調製物を、その後インキュベーション溶液から除去し、1 週間水中に保存する。視覚的な色印象は、この間完全に保持される。色の顕著な洗い落としは、生じない。さらなる試験試行において、皮膚の片を水から除去し、2 つの片に分割する。一方の部分を暗中に保存し、他方の部分を、太陽シミュレーター (Atlas CPS+) において 2 回、模擬した太陽光（機器設定： 500 W m^{-2} ）で 1 時間外気にさらす。暗中に保存した試料と比較しての、色における視覚的に知覚可能な変化はない。

30

【0326】

処方物例：

例 A - 1：ヘアリンス

【表 5】

	重量パーセント [%]
セテアリルアルコール	10
ヒマワリ種子アミドプロピルエチルジモニウムエトサルフェート	0.5
セテアレスー 20	3.0
パンテノール	0.4
フェニルトリメチコン	0.3
ヒドロキシプロピルグアーヒドロキシプロピルトリモニウムクロリド	0.8
例 8 による化合物	1.0
トケイソウ (<i>Passiflora Incarnata</i>) 種子油	0.2
Basic red 51	0.1
Basic red 76	0.2
香料	1.0
防腐剤	適量
クエン酸／水酸化ナトリウム	pH 5. 5 まで適量
水	100 まで

10

20

【0327】

例 B - 1 : シャンプー

【表 6】

	重量パーセント [%]
ラウレス硫酸ナトリウム	5.0
コカミドプロピベタイン	5.0
ラウロイルグルタミン酸	3.0
デシルグルコシド	5.0
ポリクオタニウム-10	0.5
PEG-3 ジステアレート	0.8
例 22 による化合物	0.5
マツヨイグサ油	0.3
Basic Red 51	0.1
ユビキノン	0.1
ベンジルアルコール	0.5
香料	1.0
防腐剤	適量
塩化ナトリウム	0.8
クエン酸／水酸化ナトリウム	pH 5. 5 まで適量
水	100 まで

30

40

【0328】

例 C - 1 : 毛髪染色レシピ

【表 7】

	1	2	3	4	5	6	7
ベンジルアルコール	2.5						
プロピレンカーボネート	10						
エタノール	5.0						
ヒドロキシエチルセルロース	2.0						
ピレノキシムナトリウム CAS 51410-30-1	2.0						2.0
トラムスアングイン (Tramsanguine) CAS 34083-17-5		1.0				1.0	
シンナバリン(Cinnabarine) CAS 606-59-7			1.0				
シンナバリン酸(Cinnabaric acid) CAS 146-90-7				1.0			
レゾルシノール 青色 CAS 71939-12-3					1.0		
例 2 2 による化合物	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	0.5	
例 4 による化合物						1.5	2.0
香料	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
クエン酸	pH 5.5 まで適 量	pH 5.5 まで適 量	pH 5.5 まで適 量	pH 5.5 まで適 量	pH 5.5 まで適 量	pH 5.5 まで適 量	pH 5.5 まで適 量
水	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで

10

20

【 0 3 2 9 】

例 D - 1 : 穏和な透明 W / O 日焼けローション

【表 8】

30

構成要素／商標名	INCI	[重量%]
A		
Dow Corning 3225 C	CYCLOMETHICONE, DIMETHICONE COPOLYOL	23.60
4-ヒドロキシ安息香酸プロピル	PROPYLPARABEN	0.05
例 8 による化合物		0.25
B		
ジヒドロキシアセトン	DIHYDROXYACETONE	3.00
4-ヒドロキシ安息香酸メチル	METHYLPARABEN	0.15
1, 2-プロパンジオール	PROPYLENE GLYCOL	35.90
水、脱塩	AQUA (WATER)	35.30
合計		100.00

40

【 0 3 3 0 】

例 E - 1 : 着色シャワー用ジェル

【表 9】

含有物	INCI	濃度
Texapon NSO	Sodium Laureth Ether Sulfate	1 0 %
Dehyton K	Cocamidopropyl Betaine	3 %
Tagat L 2	PEG-20 Glyceryl Laurate	1 %
例 2 2		0 . 0 0 1 %
例 8		0 . 0 5 % ~ 0 . 1 %
水	Aqua	1 0 0 まで

10

【 0 3 3 1 】

例 F - 1 : 可視線に対する保護のための水中油 (O in W) エマルジョン

原則として、式 I で表される他の化合物をまた、表中に示す例物質の使用に対する代替として使用することができる。

数値、重量 % における

【 0 3 3 2 】

【表 10】

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10
二酸化チタン		2	5							3
メチレンビスベンズトリアゾリルテトラメチルブチルフェノール						1	2	1		
例 8	0.5	1	2	3	5				1	1
例 17						4	3	2	1	0.5
例 22	0.5	0.5	0.5							
例 4								0.5	0.5	0.5
4-メチルベンジリデン樟脳	2		3		4		3		2	
ブチルメトキシジベンゾイルメタン	1	3		3	3		3	3	3	
ステアリルアルコール (および) ステアレス-7 (および) ステアレス-10	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸グリセリル (および) Ceteth-20	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸グリセリル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
マイクロワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
セテアリルオクタノエート	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5
カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
オレイルオレエート	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
プロピレングリコール	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
ステアリン酸グリセリルSE										
ステアリン酸										
パーシア・グラティッシマ										
プロピルパラベン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
トロメタミン			1.8							
水	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで

【表 1 1】

続き

	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18
二酸化チタン	3		2				2	5
ポリシリコーン 1 5		1	0.5					
例 4	0.5	1.5	0.5	1				
例 2 2					1	0.5	1.5	0.5
Octocrylene	5	5	5	5	5	5	5	5
例 1 7	0.5	1.5	1		3		2	
酸化亜鉛			2					
4-メチルベンジリデン樟脳				3				
ブチルメトキシジベンゾイルメタン				2				
フェニルベンズイミダゾールスルホン酸					1			
ステアリルアルコール (および) ステアレス-7 (および) ステアレス-10	3	3	3	3				
ステアリン酸グリセリル (および) Ceteth-20	3	3	3	3				
ステアリン酸グリセリル	3	3	3	3				
マイクロワックス	1	1	1	1				
セテアリルオクタノエート	11.5	11.5	11.5	11.5				
カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド	6	6	6	6	14	14	14	14
オレイルオレエート	6	6	6	6				
プロピレングリコール	4	4	4	4				
ステアリン酸グリセリル S E					6	6	6	6
ステアリン酸					2	2	2	2
パーシア・グラティッシマ					8	8	8	8
プロピルパラベン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
メチルパラベン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
1-メチルヒダントイン-2-イミド					3			
グリセリン					3	3	3	3
水	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで	100 まで

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/000155

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D319/06 C07D405/14 C07D409/14 C09B23/00 H01L51/00
 A61K8/49 C09K11/06 H05B33/20

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D C09B H01L C09K H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/039110 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]; BUCHHOLZ HERWIG [DE]) 12 April 2007 (2007-04-12) cited in the application page 19; compound IIIc page 4, line 18 - line 24 page 16, line 14 - line 30 page 17, line 33 - line 35 claims 7, 12, 14-20 -----	1-8, 10-12 9,13-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 March 2012

Date of mailing of the international search report

26/03/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brandstetter, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/000155

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007039110	A2	12-04-2007	AT 456560 T 15-02-2010
			AT 486069 T 15-11-2010
			DE 102005047647 A1 12-04-2007
			EP 1934188 A2 25-06-2008
			EP 2108646 A1 14-10-2009
			ES 2355020 T3 22-03-2011
			WO 2007039110 A2 12-04-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000155

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C07D319/06 A61K8/49	C07D405/14 C09K11/06	C07D409/14 H05B33/20
C09B23/00 H01L51/00		
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D C09B H01L C09K H05B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/039110 A2 (MERCK PATENT GMBH [DE]; RUDOLPH THOMAS [DE]; BUCHHOLZ HERWIG [DE]) 12. April 2007 (2007-04-12) in der Anmeldung erwähnt	1-8, 10-12
A	Seite 19; Verbindung IIIc Seite 4, Zeile 18 - Zeile 24 Seite 16, Zeile 14 - Zeile 30 Seite 17, Zeile 33 - Zeile 35 Ansprüche 7, 12, 14-20 -----	9,13-16
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 13. März 2012		Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts 26/03/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Brandstetter, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/000155

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2007039110	A2	12-04-2007	AT	456560 T	15-02-2010
			AT	486069 T	15-11-2010
			DE	102005047647 A1	12-04-2007
			EP	1934188 A2	25-06-2008
			EP	2108646 A1	14-10-2009
			ES	2355020 T3	22-03-2011
			WO	2007039110 A2	12-04-2007

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 31/381 (2006.01)	A 6 1 K 31/381	4 H 0 3 9
A 6 1 K 31/357 (2006.01)	A 6 1 K 31/357	
A 6 1 Q 19/08 (2006.01)	A 6 1 Q 19/08	
A 6 1 P 17/16 (2006.01)	A 6 1 P 17/16	
C 0 9 B 23/00 (2006.01)	C 0 9 B 23/00	K
C 0 9 B 67/46 (2006.01)	C 0 9 B 23/00	L
C 0 9 B 67/44 (2006.01)	C 0 9 B 23/00	M
H 0 1 L 51/50 (2006.01)	C 0 9 B 67/46	A
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 9 B 67/44	A
	H 0 5 B 33/14	B
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN

(72)発明者 ルドルフ , トーマス

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 1 ダルムシュタット、リンデンヴェーク 4 5

(72)発明者 ビューレ , フィリップ

ドイツ連邦共和国 6 4 2 9 1 ダルムシュタット、メッセラー シュトラーセ 7 2

(72)発明者 ロスコフ , ラルフ

ドイツ連邦共和国 6 4 8 3 9 ミュンスター、トラウテナウアーシュトラーセ 1 2

F ターム (参考) 3K107 AA01 BB01 CC01 DD59 DD66

4C022 GA13

4C063 AA03 BB03 CC82 CC92 DD06 DD08 DD82 EE01 EE10

4C083 AA112 AA122 AB032 AB242 AB332 AC012 AC072 AC102 AC112 AC122

AC152 AC212 AC302 AC342 AC352 AC402 AC422 AC482 AC492 AC512

AC532 AC642 AC662 AC692 AC712 AC782 AC792 AC841 AC842 AC852

AD132 AD162 AD172 AD202 AD282 AD352 BB24 CC04 CC23 CC36

CC38 CC39 DD23 DD33 DD41 EE01 EE03 FF01

4C086 BA14 BB02 BC13 GA02 GA04 GA07 MA01 MA04 NA14 ZA89

4H039 CA29 CD10