(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
A61K 7/42

(11) 공개번호 특2002-0006484
(43) 공개일자 2002년01월19일

(21) 출원번호 10-2001-0041806
(22) 출원일자 2001년07월12일

(30) 우선권주장 0009116 2000년07월12일 프랑스(FR)

(71) 출원인 로레알
조지안느 플로
프랑스공화국, 파리 F-75008, 뤼 르와이얄 14

(72) 발명자 깡도디디에
프랑스91570비에브르뤼드라마르띠니에르46
포레스띠에세르쥬
프랑스77410끌라이예수일리알레페르디낭뷔쏭16
엘귀드이렌느
프랑스92200뇌일리뤼블래즈빠스깔6

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 있음

(54) 위치 3 에 비치환된 플라비륨 염을 함유하는 피부 착색용조성물, 및 유기개질 실리콘

요약

본 발명은 하기를 함유하는 것을 특징으로 하는, 화장용 또는 피부용 에멀션에 관한 것이다:

- 하나 이상의 수성 상 및

- 하나 이상의 지방 상;

- 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨 염 화합물로서, 합성적으로 또는 이를 함유하는 식물 추출물이나 대안적으로는 강화 식물 추출물로부터 수득되며, 깨끗한 피부에 2 mg/㎠ 의 비율로의 적용 30 분 후, $L^*a^*b^*$ 비색 측정 계에서 $\triangle L^*$ 로 특징되는 피부색 암화가 -0.5 내지 -20 의 범위이도록 하기에 효과적인 양으로의 화합물;

- 하나 이상의 유기개질 실리콘.

또한, 본 발명은 피부 착색용인 화장용 또는 피부용 조성물을 제조하기 위한 상기 에멀션의 용도에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 하기를 함유하는 것을 특징으로 하는, 화장용 또는 피부용 에멀션에 관한 것이다:

- 하나 이상의 수성 상 및

- 하나 이상의 지방 상;

- 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨(flavylium) 염 화합물로서, 합성적으로 또는 이를 함유한 식물 추출물이나 대안적으로는 강화 식물 추출물로부터 수득되며, 깨끗한 피부에 2 mg/㎠ 의 비율로의 적용 30 분 후, L *a*b* 비색 측정 계에서 △L* 로 특징되는 피부색 암화가 -0.5 내지 -20 의 범위이도록 하기에 효과적인 양으로의 화합물;

- 하나 이상의 유기개질 실리콘.

오늘날에는, 건강하게 보이는 것이 중요하며, 탠(tan)한 피부가 항상 우수한 건강의 표시이다. 그러나, 자연적인 탠은, UV 복사선에 대한 지속적인 노출, 특히 피부가 탠되도록 하지만, 특히 민감성 피부 또는 태양 복사선에 계속적으로 노출된 피부의 경우 유해 변화를 유발하기 쉬운 UV-A 복사선에 대한 지속적인 노출을 필요로 하기 때문에, 항상 바람직한 것은 아니다. 따라서, 그러한 피부 유형에 필요한 사항과 상용적인, 자연적인 탠에 대한 대안을 찾는 것이 바람직하다.

인공적으로 피부를 탠하기 위한 대부분의 화장용 제품은 피부의 아미노산과의 상호작용에 의해 착색된 생성물이 형성되게 하는 카르보닐 유도체를 기초로 한다.

이 때문에, 디히드록시아세톤, 또는 DHA 가 인공적으로 피부를 탠하기 위한 제제로 화장품에 통상 사용되는 특히 유익한 생성물이라는 것이 공지되었으며; 이는 피부, 특히 얼굴에 적용하는 경우, 태양광 (자연적인 탠)에 또는 UV 램프 하에서 지속적인 노출로 인해 나타날 수 있는 외관과 유사한, 태닝 또는 브론징 (bronzing) 효과를 준다.

DHA 의 결점은 착색이 나타나는 데 걸리는 시간의 길이이며; 구체적으로 수 시간 (통상적으로 3 5 시간)이 착색이 드러나기 위해 필요하다. 따라서, 자연적인 탠의 착색에 보다 가깝게 착색되게 하는 속효(速效)-자가 태닝 제품에 대한 요구가 증가하고 있다.

따라서, 간편하고, 효과적이며, 빠르고 위험이 없는 방식으로, 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 피부에 제공할 수 있는 신규 화합물 및 신규 조성물을 찾고자 하는 노력이 계속적으로 이루어지고 있다.

안토시아닌 색소는 제약학적 및 식품 색소로서 오랜 시간 동안 공지되어 왔다. 이들 안토시안은 안토시아니딘으로 알려진 게닌 및 안토시아노사이드로 공지된 배당체의 형태로 자연에 존재한다. 이들 안토시안은 페닐-2-벤조피리륨 또는 플라비륨 유도체이며, 특히 염의 형태로 식물에 존재한다. 안토시안은 통상적으로 꽃, 과일 및 때때로 잎이 착색하는 적색-, 자색- 또는 청색 화합물이다. 관찰되는 색은, 주요 게닌의 구조 및 안토시아닌 색소가 존재하는 매질의 조건에 의존한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

현재, 피부를 인공적으로 착색하는 분야에서 수행된 상당한 연구 후, 본 출원인은 피부 착색제로서, 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 특정 플라비륨 염 화합물 및 하나 이상의 유기개질 실리콘을 함유하는 특정 에멀션이, 그 제품을 피부에 적용 후 즉시, 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 피부에 제공하는 것을 가능하게 할 뿐만 아니라, 우수한 안정성을 가지며 화장적으로 아름답게 한다는 것을 발견하였다.

상기 발견이 본 발명의 기초를 형성한다.

발명의 구성 및 작용

따라서, 본 발명의 주제는 하기를 함유하는 것을 특징으로 하는, 화장용 또는 피부용 에멀션이다:

(a) 하나 이상의 수성 상 및

(b) 하나 이상의 지방 상;

(c) 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 특정 플라비륨 염 화합물로서, 깨끗한 피부에 2 mg/㎠ 의 비율로의 적용 30 분 후, L *a*b* 비색 측정 계에서 △L* 로 특징되는 피부색 암화가 -0.5 내지 -20 의 범위이도록 하기에 효과적인 양으로의 화합물;

(d) 하나 이상의 유기개질 실리콘.

본 발명의 목적 및 하기의 본 명세서에서, 표현 " 화장용 또는 피부용 에멀션" 은, 에멀션의 수성 상 및 지방 상이 피부에 대한 국소 적용을 위해 화장용으로 또는 피부용으로 허용가능한 물질로 구성된, 임의의 에멀션이라는 것을 의미한다.

또한, 본 발명의 주제는, 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 피부에 제공하는 것이 목적인 화장용 및/또는 피부용 조성물 중에서의, 합성적으로 또는 그를 함유한 식물 추출물 또는 강화 식물 추출물로부터 수득되는, 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨 염 화합물, 및 하나 이상의 유기개질 실리콘의 신규 용도이다.

또한, 본 발명의 주제는, 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 피부에 제공하는 방법으로서, 합성적으로 또는 식물 추출물 또는 강화 식물 추출물로부터 수득되는, 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨 염 화합물, 및 하나 이상의 유기개질 실리콘의 유효량을, 그를 함유하는 화장용 조성물 중에서 피부에 적용하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

또한, 본 발명의 주제는 피부 착색용인 화장용 조성물을 제조하기 위한 에멀션의 용도이다.

또한, 본 발명의 주제는, 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨 염 화합물을 함유한 화장용 또는 피부용 에멀션 제조를 위해, 피부가 즉시 착색이 되게 하면서, 동시에 우수한 물리적 안정성을 가지며 화장적으로 아름답게 하기 위한, 상기 에멀션 중에서의 유기개질 실리콘의 용도이다.

본 발명에 따른 조성물 및 용도는 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 짧은 시간 간격 내에 얻는 것을 가능하게 한다. 따라서, 적용물이 가시화되게 하고 결과적으로 피부 상의 조성물 및 그에 따라 생성된 착색이 보다 균일하게 퍼지게 하는, 즉각적인 착색이 얻어진다.

본 발명의 목적을 위해, 표현 " 피부가 인공 착색이 되게 하는 조성물" 은, 피부에 착색이 오래 지속되게 하고, 비피복성이며 (즉, 피부를 불투명하게 하는 경향이 없는 것), 물 또는 용매로 지워지지 않고, 문지르는 것 및 계면활성제를 함유한 용매로 세척하는 것에 견디는, 피부에 특별한 친화력을 가진 제형물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 이와 같은 오래 지속되는 착색은, 예를 들어 화장품에 의해 제공되는 피상적이고 일시적인 착색과는 구별된다.

통상적으로 허용된 정의에 따라, 용어 " 실리콘" 은 적합하게 관능화된 실란의 중합 및/또는 중축합에 의해 수득되고, 규소 원자가 산소 원자를 경유하여 서로 결합되고(실록산 결합 ≡Si-O-Si ≡) 임의 치환된 탄화수소 기재 라디칼이 탄소 원자를 경유하여 상기 규소 원자에 직접 결합된 주 단위의 반복으로 본질적으로 구성되는, 다양한 분자량의, 선형 또는 시클릭, 분지형 또는 가교형 구조의 임의의 유기규소 중합체 또는 올리고머를 의미한다. 가장 통상적인 탄화수소 기재 라디칼은 알킬 라디칼, 특히 C_1 C_{10} 알킬 라디칼, 특히는 메틸 라디칼, 플루오로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼, 특히는 페닐 라디칼이다. 실리콘은 서적 [Chemistry and Technology of Silicones, Walter Noll 저, Academie Press., 1968] 에 보다 상세히 정의되어 있다.

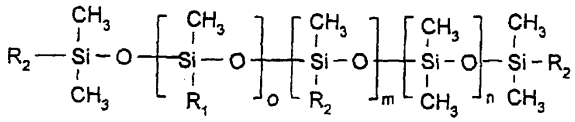
본 발명의 다른 특성, 양상 및 장점은 하기의 상세한 설명을 읽으면 명백해질 것이다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 유기개질 실리콘은 그의 구조에 탄화수소 기재 라디칼을 경유하여 결합된 하나 이상의 유기관능성 기를 포함하는, 상기 정의된 바와 같은 실리콘이다. 본 발명에 따라 사용될 수 있는 실리콘은 오일, 왁스, 수지 또는 고무의 형태일 수 있다. 이들은 수용성 또는 수불용성일 수 있다.

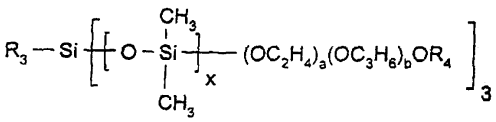
유기개질 실리콘 중에서 언급될 수 있는 것은 하기를 포함하는 폴리오르가노실록산이다:

(1) 옥시알킬렌화된 (특히 옥시에틸렌화된 및/또는 옥시프로필렌화된) 기, 예컨대 특허 출원 EP-0 796 615 에 개시되고, 하기 화학식들에 상응하는 것:

화학식 1



화학식 2



[식 중,

- R_1 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 선형 또는 분지형 C_1 C_{30} 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 표현하고,

- R_2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, $-C_cH_{2c}-(-O-C_2H_4)_a-(-O-C_3H_6)_b-(O-C_4H_8)_d-R_5$ 를 표현하며,

- R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 선형 또는 분지형 C_1 C_{12} 알킬 라디칼, 바람직하게는 메틸 라디칼을 나타내고,

- R_5 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 히드록실 라디칼, 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 탄소수 1 내지 6 의 선형 또는 분지형 알콕시 라디칼, 탄소수 2 내지 12 의 선형 또는 분지형 아실옥시 라디칼, $NHCH_2CH_2COOM$, 아민 상에 임의 치환된 아미노알킬, 카르복시 (C_1 C_{30}) 아실, 임의 치환된 포스포노기, $-O-CO-(CH_2)_d-CO_2M$, $-NHCO(CH_2)_dOH$ 또는 $-NH_3Y$ 에서 선택되며,

- M 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, Na, K, Li, NH_4 또는 유기 아민을 나타내고,

- a 는 0 내지 50 의 범위이며,

- b 는 0 내지 50 의 범위이고,

- c 는 0 내지 4 의 범위이며,

- a + b 는 1 이상이고,

- d 는 0 내지 10 의 범위이며,

- m 은 0 내지 20 의 범위이고,

- n 은 0 내지 500 의 범위이며,

- o 는 0 내지 20 의 범위이고,

- x 는 1 내지 100 의 범위이며,

- Y 는 미네랄 또는 유기 1가 음이온, 예컨대 할라이드 (클로라이드 또는 브로마이드), 술페이트 또는 카르복실레이트 (아세테이트, 락테이트 또는 시트레이트)를 나타낸다]; 예를 들어, 상표명 Fluid DC 193 (Dow Corning 사 제), Silwet L 77 (OSI 사 제) 및 Mazil 756 (Mazer PPG 사 제)으로 판매되는 것; 또한 명칭 " Silicone DC 3225C" 및 " DC Q2-5200" (Dow Corning 사 제)으로 판매하는 제품을 언급할 수 있다;

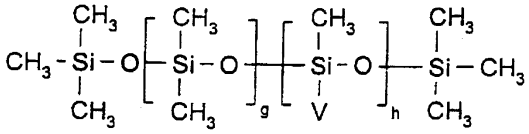
(2) 알콕시기, 예컨대 명칭 " Silicone Copolymer F-755" (SWS Silicones 제), 및 Abil Wax 2428, 2434 및 2440 (Goldschmidt 사 제)으로 판매하는 제품;

(3) 음이온성 기, 예컨대 2-히드록시알킬술포네이트; 2-히드록시알킬티오술페이트, 예컨대 명칭 " Abil S201" 및 " Abil S255" (Goldschmidt 사 제)로 판매하는 제품;

(4) 티올기, 예컨대 명칭 " GP 72 A" 및 " GP 71" (Genesee 제)로 판매하는 제품;

(5) 카르복실계 음이온성 기, 예컨대 특허 출원 WO 95/23579, EP-A-0 219 830 및 WO 98/20883 에 개시된 유기개질 실리콘, 특히 하기 화학식 3 에 상응하는 것:

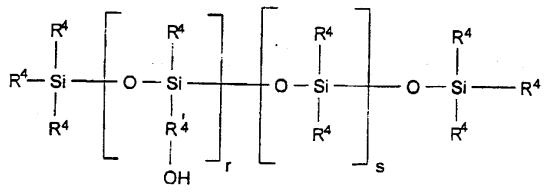
화학식 3



[식 중, V 는 라디칼 -(R^{1}O)$_e$-R^2-(OR^3)$_f$-COOM 이고 (여기서 R^1 및 R^3 는 독립적으로 탄소수 2 내지 20 의 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼을 나타내고, R^2 는 히드록실기를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 50 의 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼을 나타내며; e 는 0 또는 1 을 표현하고 f 는 0 내지 200 범위의 숫자이고; M 은 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, NH_4 또는 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라(C_1 C_4 알킬)암모늄기와 같은 사차 암모늄기를 나타낸다); g 및 h 는 0 내지 1000 범위의 숫자이고, 합 g+h 는 바람직하게는 2 내지 1000 범위이다]; 예를 들어, 명칭 Huile M 642 (Wacker 사 제), 명칭 SLM 23 000/1 및 SLM 23 000/2 (Wacker 사 제), 명칭 176-12057 (General Electric 사 제), 명칭 FZ 3703 (OSI 사 제) 또는 명칭 BY 16 880 (Toray Silicone 사 제)으로 판매되는 것; 또한 Chisso Corporation 사의 특허 EP 186 507 에 개시된 제품, 또는 제품 X-22-3701E (Shin-Etsu 사 제)에 존재하는 것과 같은 알킬카르복실계를 언급할 수 있다];

(6) 히드록실화된 기, 예를 들어 하기 화학식 4 에 상응하며, 프랑스 특허 출원 FR-A-85 16334 에 개시된 히드록시알킬 관능기를 포함하는 폴리오르가노실록산:

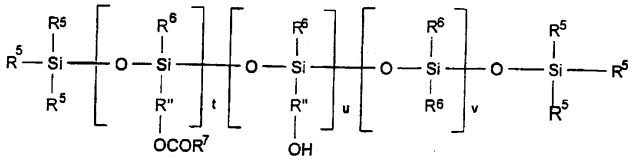
화학식 4



[식 중, 라디칼 R^4는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 메틸 및 페닐 라디칼에서 선택되고, 라디칼 R^4의 60 몰% 이상이 메틸을 나타내며; 라디칼 R'^4는 2가 탄화수소 기재 C_2 C_{18} 알킬렌 사슬 단위이고; r 은 1 내지 30 이며; s 는 1 내지 150 이다];

(7) 아실옥시알킬기, 예를 들어 하기 화학식 5 에 상응하며, 프랑스 특허 출원 FR-A-2 641 185 에 개시된 폴리오르가노실록산:

화학식 5



[식 중, R^5는 메틸, 페닐, -$OCOR_5$ 또는 히드록실기를 나타내고, 규소 원자 당 오직 하나의 라디칼 R^5가 가능하게는 OH 이며;

R^6는 메틸 또는 페닐을 나타내고, 모든 라디칼 R^5 및 R^6의 60 몰% 이상이 메틸을 나타내고;

R^7은 C_8 C_{20} 알킬 또는 알케닐을 나타내며;

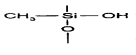
R″는 선형 또는 분지형 2가 탄화수소 기재 C_2 C_{18} 알킬렌 라디칼을 나타내고;

v 는 1 내지 120 이며;

u 는 1 내지 30 이고;

t 는 0 이거나 또는 0.5u 미만이고, t+u 는 1 내지 30 이며;

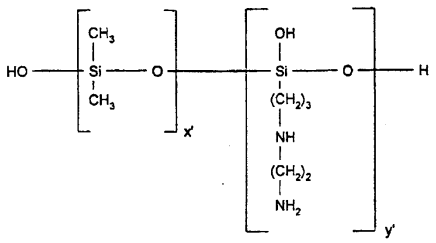
화학식 5 의 폴리오르가노실록산은 하기의 기를 합 t+u+v 의 15% 를 초과하지 않는 비율로 포함할 수 있다:

];

(8) 치환 또는 비치환된 아민기, 예컨대 특허 출원 EP-A-0 852 488 에 개시된 실리콘, 특히 하기에서 선택된 아미노실리콘:

(a) 화학식 6 에 상응하는 폴리실록산:

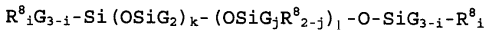
화학식 6



[식 중, x ′ 및 y ′ 는 분자량에 의존하는 정수, 통상적으로 상기 수평균분자량이 5000 내지 500,000 이도록 하는 정수이다];

(b) 하기 화학식 7 에 상응하는 양이온성 실리콘 중합체:

화학식 7



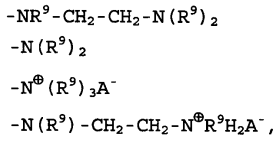
[식 중, G 는 수소 원자 또는 페닐, OH 또는 C_1 C_8 알킬기, 예를 들어 메틸이고,

i 는 숫자 0 또는 1 내지 3의 정수, 특히 0 을 나타내며,

j 는 0 또는 1, 특히 1 을 나타내고,

k 및 l 은 합 (k+l) 이 특히 1 내지 2000, 특히는 50 내지 150 의 범위일 수 있게 하는 숫자로서, k 은 가능하게는 0 내지 1999, 특히 49 내지 149 의 숫자를 나타내고, l 은 가능하게는 1 내지 2000, 특히 1 내지 10 의 숫자를 나타내며;

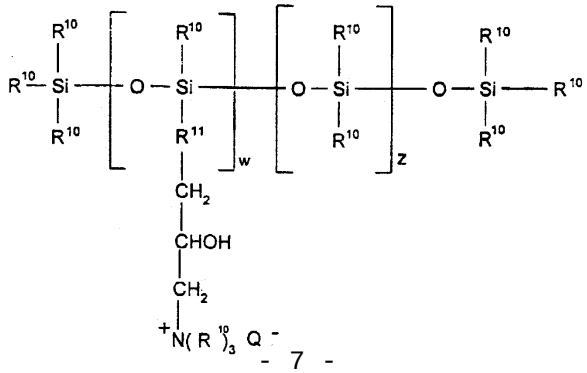
R^8 은 화학식 $-C_qH_{2q}L$ 의 1가 라디칼 {여기서, q 는 2 내지 8의 숫자이고, L 은 하기의 기에서 선택된 임의 4차화된 아민기이다:



(여기서, R^9 는 수소, 페닐, 벤질, 또는 포화 1가 탄화수소 기재 라디칼, 예를 들어 탄소수 1 내지 20 의 알킬 라디칼을 나타내고; A^- 는 할라이드 이온, 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드를 표현한다)}이다];

(c) 하기 화학식 8 에 상응하는 양이온성 실리콘 중합체:

화학식 8



[식 중, R^{10} 은 탄소수 1 내지 18 의 1가 탄화수소 기재 라디칼, 특히 C_1 C_{18} 알킬 또는 C_2 C_{18} 알케닐 라디칼, 예를 들어 메틸을 표현하고;

R^{11} 은 2가 탄화수소 기재 라디칼, 특히 C_1 C_{18} 알킬렌 라디칼 또는 2가 C_1 C_{18} , 예를 들어 C_1 C_8 인 알킬렌옥시 라디칼을 표현하며;

Q^- 는 할라이드 이온, 특히 클로라이드이고;

w 는 2 내지 20, 특히 2 내지 8 의 평균 통계 값을 표현하며;

z 는 20 내지 200, 특히 20 내지 50 의 평균 통계 값을 표현한다]; 아미노실리콘의 예로서는, 명칭 GP 4 Silicone Fluid 및 GP 7100 (Genesee 사 제)으로 판매되는 제품 또는 명칭 Q2 8220 및 Dow Corning 929 또는 939 (Dow Corning 사 제)로 판매되는 제품을 언급할 수 있다;

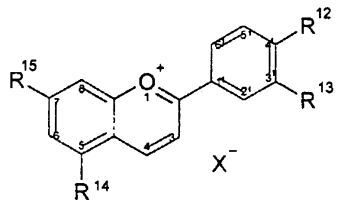
(9) 히드록시아실아미노기, 예를 들어 특허 출원 EP 342 834 에 개시된 폴리오르가노실록산. 예를 들어, 제품 Q2-8413 (Dow Corning 사 제)을 언급할 수 있다;

(10) 임의 치환된 아릴계 기, 예를 들어 페닐, 나프틸, 벤질 또는 페네틸, 예컨대 특허 출원 EP-A-822 202 에 개시된 비휘발성 아릴실리콘; 언급될 수 있는 이들 화합물의 예는 명칭 Huile Baysilone Fluid PD5 (Bayer 사 제), 명칭 Dow Corning 556 Fluid (Dow Corning 사 제), 명칭 Mirasil DPDM, Rhodorsil Huile 510 V 100, Rhodorsil Huile 550, Rhodorsil Huile 510V500 및 Rhodorsil Huile 710 (Rhone-Poulenc 제), 및 명칭 Wacker Belsil PDM 20, PDM 200 및 PDM 1000 (Wacker 사 제)으로 판매되는 것이다.

본 발명에 따른 유기개질 실리콘(들)은 바람직하게는 조성물의 총 중량에 대해 0.1% 내지 40% 범위의 농도로, 보다 바람직하게는 0.5% 내지 20% 의 양으로 존재한다.

본 발명에 따른 위치 3 에 비치환된 플라비륨 염 화합물 중에서, 바람직하게 사용될 화합물은 하기 화학식 9 에 상응하는 것이다:

화학식 9



[식 중,

- R^{12} 는 OH 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 C_8 알콕시 라디칼을 나타내고,

- R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H 또는 R^{12} 를 나타내고

(라디칼 R^{12} 내지 R^{15} 중의 하나 이상이 OH 를 나타내는 것으로 이해한다),

- X^- 는 유기 또는 미네랄 음이온, 바람직하게는 미네랄산 유도체, 예컨대 할라이드, 예를 들어 브로마이드 또는 클로라이드, 또는 유기산 유도체, 예컨대 아세테이트, 보레이트, 시트레이트, 타르트레이트, 락테이트, 비술페이트, 술페이트 또는 포스페이트이다].

본 발명에 따라 특히 바람직한 화학식 9 의 화합물은 화학식 9 에서 R^{12} 가 OH 또는 OCH_3 를 나타내는 군에서 선택된 것이다.

이들 중에서, 특히 하기 화합물의 클로라이드를 언급할 수 있다:

- " 아피게니니딘 클로라이드" 로서 통상 공지된, 4',5,7-트리히드록시플라비륨,

- 3',4',7-트리히드록시플라비륨,

- 4'-히드록시플라비륨,

- 4',7-디히드록시플라비륨,

- 3',4'-디히드록시플라비륨,

- 3',4'-디히드록시-7-메톡시플라비륨,

- 3',4',5,7-테트라히드록시플라비륨,

- 3',4',5',5,7-펜타히드록시플라비륨.

이들 화합물 중에서, 아피게니니딘 클로라이드 (4',5,7-트리히드록시플라비륨 클로라이드) 및 3',4',7-트리히드록시플라비륨 클로라이드가 보다 더욱 특히 바람직하다.

본 발명의 한 특정 형태는 식물 추출물의 형태로 아피게니니딘 클로라이드를 사용하는 데 있으며, 상기 식물 추출물은 특허 CN 1 064 284A 및 CN 1 035 512C 에 개시된 공정 또는 이들 공정의 임의의 다른 변형에 따라 소르굼 카우다툼(Sorghum caudatum)의 잎에서, 추출에 의해 손쉽게 제조되고, 단리된다.

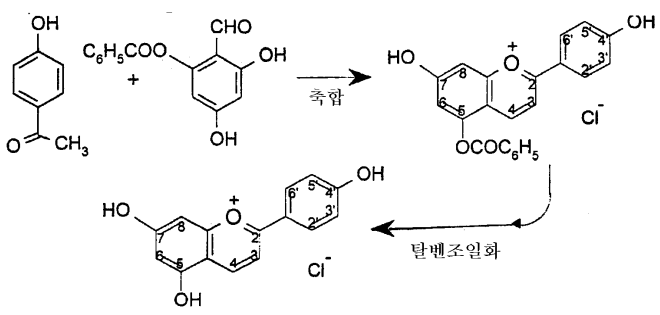
또한 소르굼 비칼라 (Sorghum bicolor)의 줄기, 종자 또는 잎에서, 게스네리아 풀겐스 (Gesneria fulgens)의 꽃잎에서, 및 또한 콜레토트리쿰 그라미니콜라 (Colletotrichum graminicola)와 조합된 소르굼 및 브레쿰 프로세룸 (Blechum procerum) 종에서 추출할 수 있다.

본 발명의 특히 바람직한 한 형태는 소르굼 비칼라 잎의 질량에 대한 용매 부피의 비를 10 내지 30 범위로 하여 30 내지 40℃ 범위의 추출 온도에서 산성 매질 중에서 수성-알콜성 추출로 수득된, 소르굼 비칼라의 잎에서의 추출물이다. 상기 소르굼 식물 추출물은 아피게니니딘 클로라이드 0.05 내지 50 중량% 의 대략적 적정량을 가진다.

본 발명에 따른, 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 플라비륨 염 화합물은, 특히 문헌 [J. Chem. Soc., R. Robinson 및 D.D. Pratt, 745, 1923] 에 잘 공지된 방법에 의한 합성에 의해, 손쉽고 저렴하게 수득될 수 있다. 상기 방법은 오르토-히드록시벤즈알데히드 또는 이의 치환 유도체를 아세토페논 또는 이의 치환 유도체와 축합하여, 치환체의 선택에 의해, 화학식 9 의 목적 화합물을 얻는 것을 수반한다.

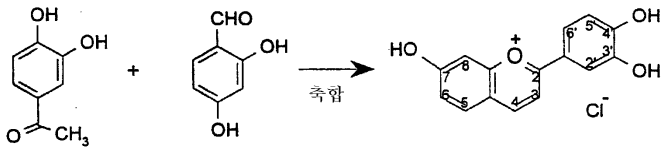
예로서 아피게니니딘 클로라이드(4',5,7-트리히드록시플라비륨 클로라이드)를 택한 경우, 하기의 합성 반응식 1 일 수 있다:

반응식 1



예로서 3',4',7-트리히드록시플라비륨 클로라이드를 택한 경우, 하기 합성 반응식 2 일 수 있다:

반응식 2



선행 기술에서 잘 공지된, 다양한 합성 경로가 아피게니니딘에 이르게 한다.

한 방법은, 예를 들어, 첫번째 단계로, 0℃에서 무수 에테르 매질 중에 시판하는 4,6-디메톡시-2-히드록시벤즈알데히드를 시판하는 4-메톡시아세토페논과 축합하고, 무수 HCl 로 포화시키고, 여과 후, 트리메틸아피게니니딘의 오렌지색 붉은 침전물을 얻어, 트리메틸아피게니니딘을 제조한다. 두번째 단계로, HI 및 페놀의 매질, 및 메탄올에 용해된 AgCl 중에서 수행되는 반응으로서, 이전 단계에서 수득한 트리메틸아피게니니딘을 아피게니니딘 클로라이드로 가수분해한다. 상기 합성 방법은 문헌 [J. Chem. Soc., R. Robinson 및 A. Robertson, 1951 (1926) 및 2196 (1927)]에 개시되어 있다.

또다른 방법은, 무수 용매 매질 (예를 들어, 에틸 아세테이트) 중에서 0℃ 에서 2,4,6-트리히드록시벤즈알데히드를 4-히드록시아세토페논과 축합하고 무수 HCl 로 포화하여, 아피게니니딘 클로라이드를 얻는 것에 있다. 상기 방법은 문헌 [J. Chem. Soc., R. Robinson 및 A. Robertson, 1528, 1928] 에 개시되어 있다.

또다른 아피게니니딘 클로라이드 제조 방법은 플라본, 나린게닌, 또는 이의 트리아세틸 유도체를 $NaBH_4$ 로 환원시킨 후, 수득된 생성물을 클로라닐(테트라클로로-1,4-벤조퀴논)으로 산화시키는 것에 있다. 상기 방법은 문헌 [the review Tetrahedron, J.G. Sweeny 및 G.A. Iacobucci,33, 2923 2927, 1977]에 개시되어 있다.

본 발명에 따라 보다 특히 바람직한 방법은 상기 반응식 1 에 따라, 무수 에틸 아세테이트 매질 중에서 0℃에서 2,4-디히드록시-6-벤조일옥시벤즈알데히드를 4-히드록시아세토페논과 축합하고, 무수 HCl 로 포화시킨 후, 수득된 생성물을 수산화나트륨으로 탈벤조일화시켜 고수율로 아피게니니딘 클로라이드를 얻는 것에 있다. 상기 방법은 문헌 [J. Chem. Soc., R. Robinson 및 J.C. Bell, 813, 1934]에 개시되어 있다.

본 발명에 따라 기술된 바와 같은 플라비륨 염 화합물의 농도는 조성물 총 중량에 대해 바람직하게는 약 0.0001 내지 10 중량%, 보다 더욱 바람직하게는 0.001 내지 5 중량% 이다.

본 발명에 따른 조성물은 깨끗한 피부에 2 mg/㎠ 의 비율로의 적용 30 분 후, (L^*, a^*, b^*) 비색 측정 계에서 $\triangle L^*$로 특징되는 암화가 -0.5 내지 -20 의 범위인 것을 가능하게 한다. 바람직하게는 $\triangle L^*$는 -0.5 내지 -15 의 범위일 것이다.

본 발명에 따른 조성물은 피부에 2 mg/㎠ 의 비율로의 적용 30 분 후, (L^*, a^*, b^*) 비색 측정 계에서 $\triangle a^*/\triangle b^*$비로 정의된 깨끗한 피부 상의 착색이 0.5 내지 3, 보다 더욱 특히는 0.8 내지 2 의 범위이도록 한다.

(L^*, a^*, b^*) 비색 측정 계에서:

L^*은 휘도(luminance) 또는 청정도를 표현하고, a^*는 적색-녹색 축 ($-a^*$ = 녹색, $+a^*$ = 적색)을 표현하며, b^*는 황색-청색 축 ($-b^*$ = 청색, $+b^*$ = 황색)을 표현한다. 따라서, a^* 및 b^*는 피부의 색조를 표현한다.

$\triangle L^*$는 색의 암화를 반영한다: $\triangle L^*$이 음일수록, 색은 어둡다:

△L^* = L^*비착색 피부 - L^*착색 피부.

△a^*/△b^*비는 적색/황색 균형, 따라서 색조를 반영한다:

△a^* = a^*비착색 피부 - a^*착색 피부

△b^* = b^*비착색 피부 - b^*착색 피부.

본 발명에 따라, 용어 " 깨끗한 피부" 는, 간행물 [" Skin Colour Typology and Suntanning Pathways" , A. Chardon 등, 제 16 회 IFSCC 학회, October 8 10, 1990, New York] 및 문헌 [Int. J. Cosm. Sci.,13, 191 208, 1991] 에 정의된 바와 같은 ITA 앵글(ITA angle)에 의해 그의 비색 특성이 정의될 수 있는, 탠하지 않은 피부를 의미한다. 상기 분류에 정의된 바로서, 깨끗한 피부는 35 내지 55 의 ITA 앵글을 가진다.

본 발명의 조성물은 당업계에 잘 공지된 기술에 따라, 특히 수중유 또는 유중수 에멀션을 제조하고자 하는 기술에 따라 제조될 수 있다.

이들 조성물은 특히 단순 또는 복합 (O/W, W/O, O/W/O 또는 W/O/W) 에멀션(예컨대 크림, 밀크, 겔 또는 크림 겔), 분말 또는 고체 튜브의 형태일 수 있고, 에어로졸로서 임의로 팩킹될 수 있으며 무스 또는 스프레이 형태일 수 있다.

특히 바람직한 방식으로, 본 발명에 따른 조성물은 실리콘중수(water-in-silicone) 에멀션의 형태일 수 있으며, 사용되는 유기개질 실리콘은 바람직하게는 상기 정의된 화학식 1 또는 2 의 기와 같은 옥시알킬렌화된 (특히 옥시에틸렌화된 및/또는 옥시프로필렌화된) 기를 포함할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 조성물은 디히드록시아세톤 (DHA)과 같은 인공적인 피부 태닝 또는 브론징을 위한 제제를 함유할 수 있다.

물론, 본 발명에 따른 화장용 조성물은 하나 이상의 UVA-활성 및/또는 UVB-활성 유기 차단제를 함유할 수 있다. 이들 차단제는 특히 다음에서 선택할 수 있다: 안트라닐레이트; 신남산 유도체; 디벤조일메탄 유도체; 살리실산 유도체; 캄포르 유도체; 특허 출원 US 4 367 390, EP 863 145, EP 517 104, EP 570 838, EP 796 851, EP 775 698, EP 878 469 및 EP 933 376 에 개시된 것과 같은 트리아진 유도체; 벤조페논 유도체; β,β'-디페닐아크릴레이트 유도체; 벤조트리아졸 유도체; 벤즈이미다졸 유도체; 이미다졸린; 특허 EP 669 323 및 US 2 463 264 에 개시된 것과 같은 비스-벤즈아졸릴 유도체; p-아미노벤조산 (PABA) 유도체; 특허 출원 US 5 237 071, US 5 166 355, GB 2 303 549, DE 19 726 184 및 EP 893 119 에 개시된 것과 같은 메틸렌 비스(히드록시페닐벤조트리아졸) 유도체; 특히 특허 출원 WO 93/04665 에 개시된 것과 같은 차단성 중합체 및 차단성 실리콘; 특허 출원 DE 19 855 649 에 개시된 것과 같은, α-알킬스티렌에서 유도된 이합체; 특허 출원 EP 0 967 200 및 DE 19 755 649 에 개시된 것과 같은 4,4-디아릴부타디엔 유도체.

또한, 본 발명에 따른 화장용 조성물은 코팅된 또는 코팅되지 않은 금속 산화물의, 안료 또는 대안적으로는 나노안료 (주 입자의 평균 크기: 통상적으로 5 내지 100 nm, 바람직하게는 10 내지 50 nm), 예를 들어 산화티타늄(무정형 또는 결정화된 루타일 및/또는 아나타제 형태), 산화철, 산화아연, 산화지르코늄, 또는 산화세륨의 나노안료이고, 이들은 모두 그 자체로 잘 공지된 UV 안정화제이다. 또한, 통상적인 코팅제는 알루미나 및/또는 알루미늄 스테아레이트이다. 상기 코팅된 또는 코팅되지 않은 금속 산화물 나노안료는 특히 특허 출원 EP-A-0 518 772 및 EP-A-0 518 773 에 개시되어 있다.

또한, 본 발명의 조성물은 특히 지방 물질, 유기 용매, 증점제, 연화제, 불투명화제, 안정화제, 점활제, 포말 억제제, 보습제, 방향제, 보존제, 중합체, 충전재, 격리제, 추진제, 산성화 또는 염기화제 또는 화장용으로 통상 사용되는 임의의 다른 성분에서 선택되는 통상적인 화장용 보조제를, 특히 에멀션 형태로의 항태양(antisun) 조성물 제조를 위해 함유할 수 있다.

지방 물질은 오일 또는 왁스 또는 이의 혼합물로 구성될 수 있고, 또한 지방산, 지방알콜 및 지방산 에스테르를 함유한다. 오일은 동물성, 식물성, 미네랄성 및 합성 오일, 특히 유동 파라핀, 휘발성 또는 비휘발성 실리콘 오일, 이소파라핀, 폴리올레핀, 플루오로 오일 및 퍼플루오로 오일에서 선택할 수 있다. 마찬가지로, 왁스는 그 자체의 공지된 동물성, 화석성, 식물성, 미네랄성 및 합성 왁스에서 선택할 수 있다.

유기 용매 중에서 저급 알콜 및 폴리올을 언급할 수 있다.

특히 바람직한 한 형태에 따라, 본 발명에 따른 조성물은 조성물의 중량에 대해 5 중량% 이상의 하나 이상의 폴리히드록실화된 용매를 함유한다. 이들 용매는 글리콜 및 글리콜 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 또는 디에틸렌 글리콜에서 선택할 수 있다. 보다 특히는, 본 발명에 따른 조성물은 3 이상의 상이한 폴리히드록실화된 용매의 혼합물, 보다 더욱 특히는 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜로 구성된 혼합물을 함유한다.

물론, 당업자는, 본 발명에 따른 에멀션과 본질적으로 관련된 유익한 특성, 특히 내수성 및 안정성이 의도한 첨가물(들)에 의해 악영향을 받지 않도록 또는 실질적으로 받지 않도록, 이/이들 선택적인 부가 화합물(들) 및/또는 이의 양을 선택하는데 주의를 기울일 것이다.

에멀션인 경우, 상기 에멀션의 수성 상은 공지된 방법 (문헌 [J. Mol. Biol., Bangham, Standish 및 Watkins,13, 238, 1965], FR 2 315 991 및 FR 2 416 008)에 따라 제조된 비이온성 소포성(vesicular) 분산액을 함유할 수 있다.

본 발명에 따른 화장용 조성물이 사람 표피를 착색하기 위해 사용되는 경우, 용매 또는 지방 물질 중의 현탁액 또는 분산액의 형태, 비이온성 소포성 분산액의 형태, 또는 에멀션, 바람직하게는 수중유 에멀션, 예컨대 크림 또는 밀크의 형태, 연고, 겔, 크림 겔, 고체 튜브, 분말, 스틱, 에어로솔 무스 또는 스프레이의 형태일 수 있다.

본 명세서의 시작 부분에서 나타낸 바와 같이, 본 발명의 또다른 주제는 피부 및/또는 모발 착색용인 화장용 조성물을 제조하기 위한, 본 발명에 따른 에멀션의 용도이다.

본 발명의 또다른 주제는 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨 염 화합물을 함유하는 화장용 또는 피부용 에멀션의 제조에서, 조성물의 안정성 및 화장용 허용성을 개선하기 위한, 상기 에멀션 중에서의 유기개질 실리콘의 용도이다.

구체적이지만 결코 제한적이지 않는, 본 발명을 예증하는 실시예가 지금부터 주어질 것이다.

실시예 1:실시예 1:

하기의 제조 방법에 따라, 아피게니니딘 클로라이드 20 30% 의 적정량을 가진 소르굼 비칼라의 추출물을 제조한다:

소르굼 비칼라 잎의 질량에 대한 용매 부피의 비를 15 로 하여 35℃ 의 추출 온도에서 산성 매질 (0.2% HCl) 중에 수성-알콜성 (95° 에탄올) 추출을 하여, 소르굼 비칼라 잎으로부터의 추출물을 수득한다. 소르굼 식물 추출물을 40℃ 에서 24 시간 동안 오븐 건조하고 200 ㎛ 로 스크리닝한다.

상기 추출의 수율은 22.42% 색소 물질이다.

그렇게 수득된 추출물의 적정량은 아피게니니딘 클로라이드 21 중량% 이다.

본 실시예는 먼저,유기개질 실리콘을 함유하지 않는에멀션 (수중유) 지지물 중에 소르굼 비칼라의 추출물을 함유하는 조성물 B 와 비교하여,유기개질 실리콘을 함유하는에멀션 (실리콘중수) 지지물 중에 소르굼 비칼라의 추출물을 함유하는 본 발명에 따른 조성물 A의 저장 안정성을 보여주고자 한다.

본 실시예는 두번째로,유기개질 실리콘은 함유하나, 소르굼 비칼라의 추출물 대신 DHA를 함유하는선행 기술의 에멀션 C 와는 대조적으로, 깨끗한 피부에 적용된 본 발명에 따른 조성물 A 는 신속히 자연적인 탠의 착색에 가까운 착색이 되게 한다는 것을 보여주고자 한다.

본 출원인은 하기 조성물을 제조하였다:

조성물 A (본 발명):

- 10% D5 에서의 폴리디메틸/메틸 실록산 POE/POP (396/4) (EO/PO 18/18) 10 g

- 시클로펜타디메틸실록산 12.5 g

- 천연 토코페롤/대두유의 혼합물 0.1 g

- 염화나트륨 2 g

- 프로필렌 글리콜 23 g

- 부틸렌 글리콜 5 g

- 디프로필렌 글리콜 10 g

- 탈염수 35.959 g

- 상기 제조한 소르굼 비칼라의 추출물 0.7 g

- 트리소듐 시트레이트 0.535 g

- 시트르산 0.206 g

조성물 B (본 발명을 따르지 않음)

- 글리세릴 모노-디스테아레이트/옥시에틸렌화된 세틸스테아릴 알콜의 혼합물

3 g

- 스테아릴 알콜 2.5 g

- 글리세릴 모노-디스테아레이트/폴리에틸렌 글리콜 스테아레이트의 혼합물 2.5 g

- p-히드록시벤조에이트/2-페녹시에탄올의 혼합물 0.5 g

- 폴리이소부틸렌 1 g

- 디-t-부틸-4-히드록시톨루엔 0.5 g

- C_{12} /C_{15} 알킬 벤조에이트 3 g

- 상기 제조한 소르굼 비칼라의 추출물 0.7 g

- 1,3-부틸렌 글리콜 5 g

- 프로필렌 글리콜 10 g

- 액체 석유 젤리 5 g

- DL-α-토코페릴 아세테이트 0.25 g

- 탈염수 66.05 g

제형물 A 및 B 를 먼저 육안으로 검사한 후, 상온 및 45℃의 오븐에서 2 개월 동안 저장한 후, 백색광 및 편광에서 육안으로 검사한다.

2 개월 동안의 저장 후, 조성물 A 는 그의 초기 외관을 유지하였지만, 조성물 B 는 불안정하고 필라멘트, 적색 침전물 및 공기방울을 보인다는 것이 관찰된다.

DHA 를 함유하는 에멀션과의 비교DHA 를 함유하는 에멀션과의 비교

본 출원인은 하기의 조성물을 제조하였다:

조성물 C (본 발명을 따르지 않음) :

- 10% D5 에서의 폴리디메틸/메틸 실록산 POE/POP (396/4) (EO/PO 18/18) 10 g

- 시클로펜타디메틸실록산 12.5 g

- 천연 토코페롤/대두유의 혼합물 0.1 g

- 디히드록시아세톤 (DHA) 4 g

- 염화나트륨 2 g

- 프로필렌 글리콜 23 g

- 부틸렌 글리콜 5 g

- 디프로필렌 글리콜 10 g

- 트리소듐 시트레이트 0.535 g

- 시트르산 0.206 g

- 탈염수 32.649 g

ITA 앵글로 특징되는 피부색이 35 내지 55 인 6 명의 자원자의 등에, 7 ×4.5 cm^2 의 제한된 면적으로 조성물 A 및 C 를 2 mg/cm^2 의 비율로 적용한다.

하기 5 시리즈의 비색 측정을 Minolta CR-300 비색계를 사용하여 수행하였다:

- 1) 조성물 적용 전,

- 2) 적용 30 분 후,

- 3) 적용 2 시간 후,

- 4) 적용 4 시간 후,

- 5) 적용 5 시간 후.

결과를, L^* 이 휘도를 나타내고, a^* 가 적색-녹색 축 ($-a^*$ = 녹색, $+a^*$ = 적색)을 나타내며, b^* 는 황색-청색 축 ($-b^*$ = 청색, $+b^*$ = 황색)을 나타내는 (L^*, a^*, b^*) 계로 표현한다. 따라서, a^* 및 b^* 는 피부의 색조를 표현한다.

착색의 강도를 평가하기 위해 중요한 값은 색의 암화를 반영하는 $\triangle L^*$ 이다: $\triangle L^*$ 이 음일수록, 색은 어두워진다:

$\triangle L^*$ = L^* 비착색 피부 - L^* 착색 피부.

얻어진 결과는 하기 표 1 에 대조하였다:

[표 1]

	조성물 A(본 발명) $\triangle L^*$	조성물 C(본 발명을 따르지 않음) $\triangle L^*$
30 분	-9.8	-0.4
2 시간	-8.3	-1.1
4 시간	-8.1	-2.5
5 시간	-8.7	-2.6

적용 30 분 후, 피부 착색제로서 DHA 를 함유한 조성물 C 는, DHA 가 작용하기 위한 시간이 아직 되지 않아, 피부를 오직 매우 희미하게만 착색한다는 것이 발견된다($\triangle L^*$ = -0.4). 반면에, 본 발명에 따른 조성물 A 는 이미 피부를 상당히 착색한다 ($\triangle L^*$ = -9.8).

DHA 를 함유하는 조성물 C 는, 30 분 후 조성물 A 에 비교할만한 암화를 주지 않으며, 조성물 A 는 더욱이 5 시간 동안 착색 색조가 일정하다.

발명의 효과

위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 특정 플라비륨 염 화합물 및 하나 이상의 유기개질 실리콘을 함유하는 본 발명의 에멀션은, 제품을 피부에 적용 후 즉시, 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 피부에 제공하는 것을 가능하게 할 뿐만 아니라, 우수한 안정성을 가지며 화장적으로 아름답게 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기를 함유하는 것을 특징으로 하는 화장용 또는 피부용 에멀션:

(a) 하나 이상의 수성 상 및

(b) 하나 이상의 지방 상;

(c) 위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 특정 플라비륨 염 화합물로서, 깨끗한 피부에 2 mg/㎠ 의 비율로의 적용 30 분 후, $L^*a^*b^*$ 비색 측정 계에서 $\triangle L^*$ 로 특징되는 피부색 암화가 -0.5 내지 -20 의 범위이도록 하기에 효과적인 양으로의 화합물;

(d) 하나 이상의 유기개질 실리콘.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 유기개질 실리콘이 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에멀션:

(1) 옥시알킬렌화된 기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(2) 알콕시화된 기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(3) 음이온성 기, 예컨대 2-히드록시알킬술포네이트; 2-히드록시알킬티오술페이트를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(4) 티올기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(5) 카르복실계 음이온성 기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(6) 히드록실화된 기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(7) 아실옥시알킬기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

(8) 치환 또는 비치환된 아민기를 포함하는 폴리오르가노실록산;

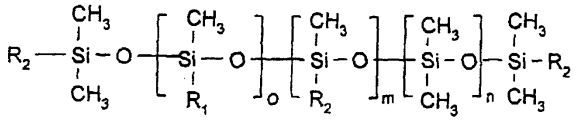
(9) 히드록시아실아미노기를 포함하는 폴리오르가노실록산; 및

(10) 임의 치환된 아릴기를 포함하는 폴리오르가노실록산.

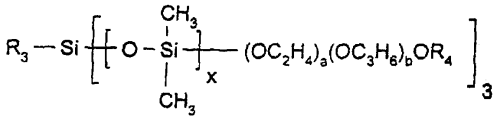
청구항 3.

제 2 항에 있어서, 옥시알킬렌화된 기를 포함하는 폴리오르가노실록산이 하기 화학식들 중의 하나에 상응하는 것을 특징으로 하는 에멀션:

[화학식 1]



[화학식 2]



[식 중,

- R_1 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 선형 또는 분지형 C_1 C_{30} 알킬 라디칼 또는 페닐 라디칼을 표현하고,

- R_2 는 동일하거나 상이할 수 있으며, $-C_cH_{2c}-(-O-C_2H_4)_a-(-O-C_3H_6)_b-(O-C_4H_8)_d-_5$ 를 표현하며,

- R_3 및 R_4 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 선형 또는 분지형 C_1 C_{12} 알킬 라디칼을 나타내고,

- R_5 는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, 히드록실 라디칼, 탄소수 1 내지 12 의 선형 또는 분지형 알킬 라디칼, 탄소수 1 내지 6 의 선형 또는 분지형 알콕시 라디칼, 탄소수 2 내지 12 의 선형 또는 분지형 아실옥시 라디칼, $NHCH_2CH_2COOM$, 아민 상에 임의 치환된 아미노알킬, 카르복시 (C_1 C_{30}) 아실, 임의 치환된 포스포노기, $-O-CO-(CH_2)_d-CO_2M$, $-NHCO(CH_2)_dOH$ 또는 $-NH_3Y$ 에서 선택되고,

- M 은 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 원자, Na, K, Li, NH_4 또는 유기 아민을 나타내고,

- a 는 0 내지 50 의 범위이며,

- b 는 0 내지 50 의 범위이고,

- c 는 0 내지 4 의 범위이며,

- a + b 는 1 이상이고,

- d 는 0 내지 10 의 범위이며,

- m 은 0 내지 20 의 범위이고,

- n 은 0 내지 500 의 범위이며,

- o 는 0 내지 20 의 범위이고,

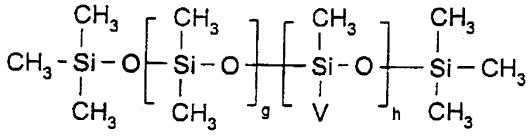
- x 는 1 내지 100 의 범위이며,

- Y 는 미네랄 또는 유기 1가 음이온이다].

청구항 4.

제 2 항에 있어서, 카르복실계 음이온성 기를 포함하는 폴리오르가노실록산이 하기 화학식 3 에 상응하는 것을 특징으로 하는 에멀션:

[화학식 3]

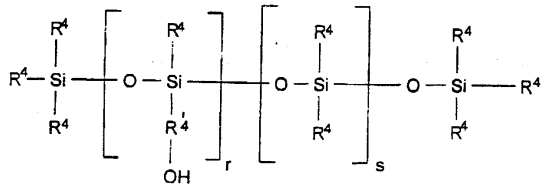


[식 중, V 는 라디칼 -(R^{1}O)$_e$-R^2-(OR^3)$_f$-COOM 이고 (여기서 R^1 및 R^3 는 독립적으로 탄소수 2 내지 20 의 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼을 나타내고, R^2 는 히드록실기를 포함할 수 있는 탄소수 1 내지 50 의 선형 또는 분지형 알킬렌 라디칼을 나타내며; e 는 0 또는 1 을 표현하고 f 는 0 내지 200 범위의 숫자이고; M 은 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, NH$_4$ 또는 모노-, 디-, 트리- 또는 테트라(C$_1$ C$_4$ 알킬)암모늄기와 같은 사차 암모늄기를 나타낸다) ; g 및 h 는 0 내지 1000 범위의 숫자이다].

청구항 5.

제 2 항에 있어서, 히드록실화된 기를 포함하는 폴리오르가노실록산이 하기 화학식 4 에 상응하는 것을 특징으로 하는 에멀션:

[화학식 4]

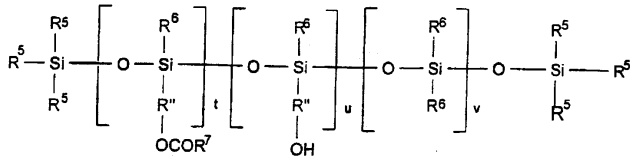


[식 중, 라디칼 R^4 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 메틸 및 페닐 라디칼에서 선택되고, 라디칼 R^4 의 60 몰% 이상이 메틸을 나타내며; 라디칼 R'^{4} 는 2가 탄화수소 기재 C$_2$ C$_{18}$ 알킬렌 사슬 단위이고; r 은 1 내지 30 이며; s 는 1 내지 150 이다].

청구항 6.

제 2 항에 있어서, 아실옥시알킬기를 포함하는 폴리오르가노실록산이 하기 화학식 5 에 상응하는 것을 특징으로 하는 에멀션:

[화학식 5]



[식 중, R^5 는 메틸, 페닐, -OCOR$_5$ 또는 히드록실기를 나타내고, 규소 원자 당 오직 하나의 라디칼 R^5 가 가능하게는 OH 이며;

R^6 는 메틸 또는 페닐을 나타내고, 모든 라디칼 R^5 및 R^6 의 60 몰% 이상이 메틸을 나타내고;

R^7 은 C$_8$ C$_{20}$ 알킬 또는 알케닐을 나타내며;

R'' 는 선형 또는 분지형 2가 탄화수소 기재 C$_2$ C$_{18}$ 알킬렌 라디칼을 나타내고;

v 는 1 내지 120 이며;

u 는 1 내지 30 이고;

t 는 0 이거나 또는 0.5u 미만이고, t+u 는 1 내지 30 이며;

화학식 5 의 폴리오르가노실록산은 하기의 기를 합 t+u+v 의 15% 를 초과하지 않는 비율로 포함할 수 있다:

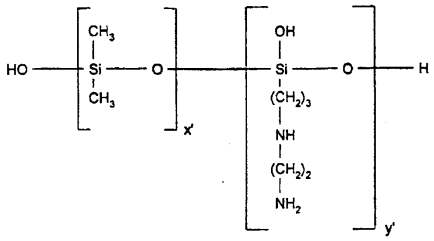
 ].

청구항 7.

제 2 항에 있어서, 치환 또는 비치환된 아민기를 포함하는 폴리오르가노실록산이 하기에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에멀션:

(a) 화학식 6 에 상응하는 폴리실록산:

[화학식 6]



[식 중, x′ 및 y′ 는 수평균분자량이 5000 내지 500,000 이도록 하는 정수이다];

(b) 하기 화학식 7 에 상응하는 양이온성 실리콘 중합체:

[화학식 7]

$$R^8_iG_{3-i}-Si(OSiG_2)_k-(OSiG_jR^8_{2-j})_l-O-SiG_{3-i}-R^8_i$$

[식 중, G 는 수소 원자 또는 페닐, OH 또는 C_1 C_8 알킬기, 예를 들어 메틸이고,

i 는 숫자 0 또는 1 내지 3의 정수를 나타내며,

j 는 0 또는 1 을 나타내고,

k 및 l 은 합 (k+l) 이 1 내지 2000 의 범위일 수 있게 하는 숫자로서, k 는 가능하게는 0 내지 1999 의 숫자를 나타내고, l 은 가능하게는 1 내지 2000 의 숫자를 나타내며;

R^8 은 화학식 $-C_qH_{2q}L$ 의 1가 라디칼 {여기서, q 는 2 내지 8의 숫자이고, L 은 하기의 기에서 선택된 임의 4차화된 아민기이다:

$-NR^9-CH_2-CH_2-N(R^9)_2$

$-N(R^9)_2$

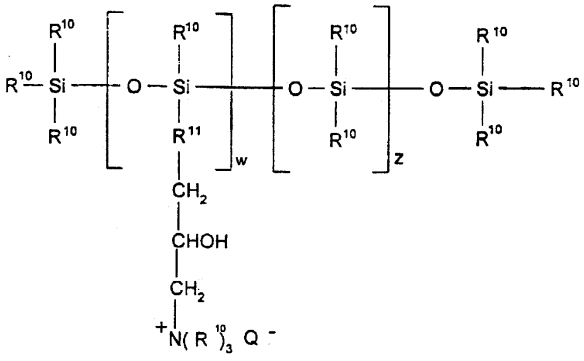
$-N^{\oplus}(R^9)_3A^-$

$-N(R^9)-CH_2-CH_2-N^{\oplus}R^9H_2A^-$,

(여기서, R^9는 수소, 페닐, 벤질, 또는 포화 1가 탄화수소 기재 라디칼, 예를 들어 탄소수 1 내지 20 의 알킬 라디칼을 나타내고; A^- 는 할라이드 이온을 표현한다)}이다];

(c) 하기 화학식 8 에 상응하는 양이온성 실리콘 중합체:

[화학식 8]



[식 중, R^{10} 은 탄소수 1 내지 18 의 1가 탄화수소 기재 라디칼을 표현하고;

R^{11} 은 2가 탄화수소 기재 라디칼을 표현하며;

Q^- 는 할라이드 이온이고;

w 는 2 내지 20 의 평균 통계 값을 표현하며;

z 는 20 내지 200 의 평균 통계 값을 표현한다].

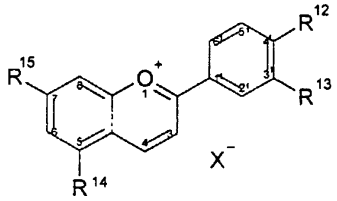
청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 유기개질 실리콘이 조성물의 총 중량에 대해 0.1% 내지 40% 범위의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 위치 3 에 비치환된 플라비륨 염 화합물이 하기 화학식 9 에 상응하는 것을 특징으로 하는 에멀션:

[화학식 9]



[식 중,

- R^{12} 는 OH 또는 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화 C_1 C_8 알콕시 라디칼을 나타내고,

- R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 는 동일하거나 상이할 수 있으며, H 또는 R^{12} 를 나타내며

(라디칼 R^{12} 내지 R^{15} 중의 하나 이상이 OH 를 나타내는 것으로 이해한다),

- X^- 는 유기 또는 미네랄 음이온이다].

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 화학식 9 에서 R^{12} 가 OH 또는 OCH_3 를 나타내는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 화학식 9 의 화합물이 하기 화합물의 클로라이드에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에멀션:

- 4',5,7-트리히드록시플라비륨(또는 아피게니니딘 클로라이드),

- 3',4',7-트리히드록시플라비륨,

- 4'-히드록시플라비륨,

- 4',7-디히드록시플라비륨,

- 3',4'-디히드록시플라비륨,

- 3',4'-디히드록시-7-메톡시플라비륨,

- 3',4',5,7-테트라히드록시플라비륨,

- 3',4',5',5,7-펜타히드록시플라비륨.

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 화학식 9 의 화합물은 합성적으로 수득할 수 있는 순수한 형태로의 4',5,7-트리히드록시플라비륨 클로라이드인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 화학식 9 의 화합물은 식물 추출물 형태로의 4',5,7-트리히드록시플라비륨 클로라이드인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 14.

제 13 항에 있어서, 식물 추출물은 소르굼 카우다툼(Sorghum caudatum)의 잎; 소르굼 비칼라 (Sorghum bicolor)의 줄기, 종자 또는 잎; 게스네리아 풀겐스 (Gesneria fulgens)의 꽃잎, 및 또한 콜레토트리쿰 그라미니콜라 (Colletotrichum graminicola)와 조합된 소르굼 및 브레쿰 프로세룸 (Blechum procerum) 종에서 수득되는 식물 추출물인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 15.

제 13 항에 있어서, 식물 추출물은 소르굼 비칼라 잎의 질량에 대한 용매 부피의 비를 10 내지 30 범위로 하여 30 내지 40℃ 범위의 추출 온도에서 산성 수성-알콜성 추출에 의해 수득될 수 있는, 소르굼 비칼라의 추출물인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 16.

제 15 항에 있어서, 소르굼 비칼라의 추출물은 4',5,7-트리히드록시플라비륨 클로라이드 0.05 내지 50 중량%의 적정량을 가지는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 17.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 플라비륨 염 화합물의 농도는 조성물 총 중량에 대해 0.0001 내지 10 중량% 의 범위인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 18.

제 17 항에 있어서, 플라비륨 염 화합물의 농도가 조성물 총 중량에 대해 0.001 내지 5 중량% 의 범위인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 19.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 실리콘중수(water-in-silicone) 에멀션의 형태인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 20.

제 19 항에 있어서, 유기개질 실리콘은 제 2 항 또는 제 3 항에 정의된, 옥시알킬렌화된 기를 포함하는 유기개질 실리콘인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 21.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 폴리히드록실화된 용매를 조성물 중량에 대해 5 중량% 이상으로 함유하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 22.

제 21 항에 있어서, 폴리히드록실화된 용매는 글리콜 및 글리콜 에테르에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 23.

제 22 항에 있어서, 폴리히드록실화된 용매는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 디에틸렌 글리콜, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 24.

제 21 항에 있어서, 3 이상의 상이한 폴리히드록실화된 용매의 혼합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 25.

제 24 항에 있어서, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜로 구성되는 혼합물인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 26.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 피부를 착색하기 위한 화장용 조성물의 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 27.

자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색을 피부에 제공하고자 하는 피부용 화장 트리트먼트 방법으로서, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 에멀션의 유효량을 피부에 적용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 28.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 플라비륨 염 화합물 및 유기개질 실리콘이 자연적인 탠의 착색에 가까운 인공 착색이 되게 하고자 하는 화장용 및/또는 피부용 조성물에서 사용되는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 29.

위치 3 에 비치환되고 하나 이상의 히드록실 또는 알콕시 라디칼로 치환된 하나 이상의 플라비륨 염 화합물을 함유하는 화장용 또는 피부용 에멀션 제조에서, 피부가 즉시 착색되게 하면서, 동시에 우수한 물리적 안정성을 가지며 화장적으로 아름답게 하기 위해, 상기 에멀션 중에 사용되는 것을 특징으로 하는 유기개질 실리콘.

청구항 30.

제 3 항에 있어서, 화학식 2 에서, 동일하거나 상이할 수 있는 R_3 및 R_4 가 메틸 라디칼을 나타내는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 31.

제 4 항에 있어서, 화학식 3 에서, 합 g+h 가 2 내지 1000 범위인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 32.

제 7 항에 있어서, 화학식 7 에서, i 가 0 인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 33.

제 7 항에 있어서, 화학식 7 에서, j 가 1 인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 34.

제 7 항에 있어서, 화학식 7 에서, k 및 l 은 합 (k+l) 이 50 내지 150 의 범위일 수 있게 하는 숫자인 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 35.

제 7 항 또는 제 34 항에 있어서, 화학식 7 에서, k 가 49 내지 149 의 숫자를 나타내는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 36.

제 7 항 또는 제 34 항에 있어서, 화학식 7 에서, l 이 1 내지 10 의 숫자를 나타내는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 37.

제 7 항에 있어서, 화학식 8 에서, R^{10} 이 C_1 C_{18} 알킬 또는 C_2 C_{18} 알케닐 라디칼, 예를 들어 메틸을 표현하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 38.

제 7 항에 있어서, 화학식 8 에서, R^{11} 이 C_1 C_{18} 알킬렌 라디칼 또는 2가 C_1 C_{18} , 예를 들어 C_1 C_8 인 알킬렌옥시 라디칼을 표현하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 39.

제 7 항에 있어서, 화학식 8 에서, w 는 2 내지 8 의 평균 통계 값을 표현하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 40.

제 7 항에 있어서, 화학식 8 에서, z 는 20 내지 50 의 평균 통계 값을 표현하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 41.

제 8 항에 있어서, 유기개질 실리콘이 조성물의 총 중량에 대해 0.5% 내지 20% 의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 에멀션.

청구항 42.

제 9 항에 있어서, 화학식 9 에서, X^- 가 할라이드 또는 유기산 유도체인 것을 특징으로 하는 에멀션.