

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5710114号

(P5710114)

(45) 発行日 平成27年4月30日 (2015. 4. 30)

(24) 登録日 平成27年3月13日 (2015. 3. 13)

(51) Int. Cl.

F I

A 6 1 K	8/35	(2006. 01)	A 6 1 K	8/35
A 6 1 K	8/49	(2006. 01)	A 6 1 K	8/49
A 6 1 Q	17/04	(2006. 01)	A 6 1 Q	17/04
A 6 1 K	8/29	(2006. 01)	A 6 1 K	8/29
A 6 1 K	8/27	(2006. 01)	A 6 1 K	8/27

請求項の数 15 (全 64 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-229659 (P2009-229659)
 (22) 出願日 平成21年10月1日 (2009. 10. 1)
 (65) 公開番号 特開2010-90123 (P2010-90123A)
 (43) 公開日 平成22年4月22日 (2010. 4. 22)
 審査請求日 平成24年5月2日 (2012. 5. 2)
 (31) 優先権主張番号 0856810
 (32) 優先日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 391023932
 ロレアル
 フランス国パリ, リュ ロワイヤル 1 4
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジベンゾイルメタン誘導体およびジチオラン化合物を含む化粧用組成物、ジベンゾイルメタン誘導体を光安定化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化粧用として許容できる担体中に、少なくとも1つのUVスクリーニングシステムを含む組成物であって、

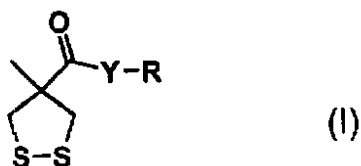
(a)

- 2-メチルジベンゾイルメタン
 - 4-メチルジベンゾイルメタン
 - 4-イソプロピルジベンゾイルメタン
 - 4-tert-ブチルジベンゾイルメタン
 - 2,4-ジメチルジベンゾイルメタン
 - 2,5-ジメチルジベンゾイルメタン
 - 4,4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン
 - 4,4'-ジメトキシジベンゾイルメタン
 - 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
 - 2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
 - 2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
 - 2,4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
 - 2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
 からなる群から選択される、

少なくとも1つのジベンゾイルメタン誘導体、および

(b)以下の式(I)

【化1】



の少なくとも1つのジチオラン化合物
を含むことを特徴とする組成物

[式中、

Yは、OまたはNR₁を表し、

R₁は、水素原子、飽和直鎖状C₁～C₂₀もしくは分枝C₃～C₂₀または不飽和C₂～C₂₀アルキル炭化水素に基づく基、1つもしくは複数のヒドロキシルおよび/または1つもしくは複数のC₁～C₈アルコキシ基で場合によって置換されているアリール基を表し、

Rは、水素原子、飽和直鎖状C₁～C₂₀もしくは分枝C₃～C₂₀または不飽和C₂～C₂₀アルキル炭化水素に基づく基、アリール基あるいは1つもしくは複数のヒドロキシルおよび/または1つもしくは複数のC₁～C₈アルコキシ基で場合によって置換されているアリール置換基を含む飽和C₁～C₈アルキル基を表し、

Rは、OR₂、SR₂、NR₂R₃およびCOOR₂から選択される1つもしくは複数の置換基の場合によって有し、ここで、

R₂は、水素原子あるいは飽和直鎖状C₁～C₅もしくは分枝C₃～C₅または不飽和C₂～C₅炭化水素に基づく基、あるいはアリール基を表し、

R₃は、水素原子、飽和直鎖状C₁～C₅もしくは分枝C₃～C₅または不飽和C₂～C₅炭化水素に基づく基、アリール基、アセチル基を表し、

RおよびR₁は、ピロリジン、ピロリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリンおよびアゼピンから選択される環、ならびにその塩、そのキレート化合物、その溶媒和物およびその光学異性体を形成してよい]。

【請求項2】

式(I)の化合物が、YがNR₁であり、R₁=Hであるものから選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

式(I)の化合物が、R=HまたはC₁～C₈アルキル基であるものから選択される、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

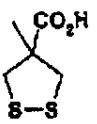
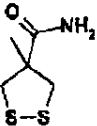
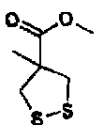
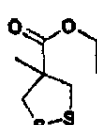
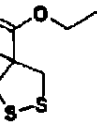
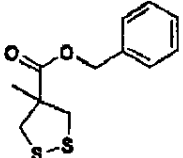
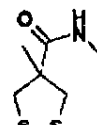
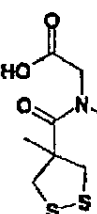
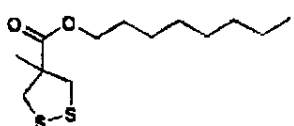
式(I)の化合物が以下の化合物

10

20

30

【表 1 A】

No.	構造	化学名
1		4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボン酸
2		4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド
3		メチル4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキシレート
4		エチル4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキシレート
5		プロピル4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキシレート
6		ベンジル4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキシレート
7		N-メチル4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド
8		{{(4-メチル-1,2-ジチオラン-4-イル)カルボニル}アミノ} 酢酸
9		オクチル4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキシレート

10

20

30

40

【表 1 B】

No.	構造	化学名
10		N-ヘプチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
11		N-ブチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
12		メチル2-[(4-メチル・1,2-ジチオラン・4-イル)カルボニル]・アミノ}・4-(メチルスルファニル)・ブタノエート
13		S-[2-(アセチルアミノ)エチル]4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボチオエート
14		N-(2-ヒドロキシエチル)・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
15		N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
16		N-(4-ヒドロキシ・3-メトキシベンジル)・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
17		N-[2-(4-ヒドロキシ・3-メトキシフェニル)エチル]・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
18		N,N-ジエチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド

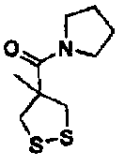
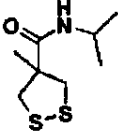
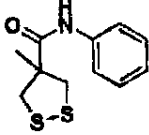
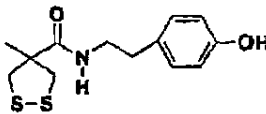
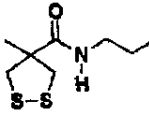
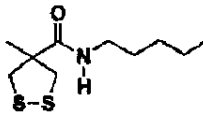
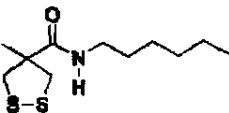
10

20

30

40

【表 1 C】

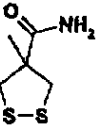
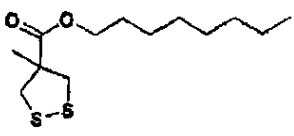
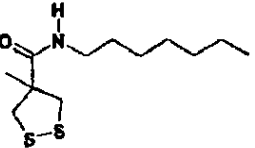
No.	構造	化学名
19		[(4-メチル・1,2-ジチオラン・4-イル)カルボニル] ピロリジン
20		4-メチル・N-(1-メチルエチル)・1,2-ジチオラン・4- カルボキサミド
21		4-メチル・N-フェニル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
22		N-[2-(4-ヒドロキシフェニル)・エチル]・4-メチル・1,2- ジチオラン・4-カルボキサミド
23		N-プロピル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
24		N-ペンチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
25		N-ヘキシル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド

から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項 5】

式(I)の化合物が以下の化合物

【表 2】

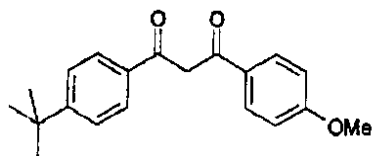
No.	構造	化学名
1		4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボン酸
2		4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
9		オクチル4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキシレート
10		N-ヘプチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド

から選択される、請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

ジベンゾイルメタン誘導体が4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンまたは以下の式

【化 2】



のブチルメトキシジベンゾイルメタンである、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

水溶性もしくは脂溶性である、または一般的に用いられる化粧品用溶媒に不溶性である他のUVA活性および/またはUVB活性有機または無機スクリーニング剤も含むことを特徴とする、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

追加の有機スクリーニング剤が、アントラニレート、ケイ皮酸誘導体、サリチル酸誘導体、カンファー誘導体、ベンゾフェノン誘導体、β,β-ジフェニルアクリレート誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンザルマロン酸誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾリン、ビス-ベンザゾリル誘導体、p-アミノ安息香酸(PABA)誘導体、メチレンビス(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール)誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、スクリーニングポリマーおよびスクリーニングシリコン、α-アルキルスチレンに基づくダイマー、4,4-ジアリールブタジエン、メロシアニン誘導体ならびにその混合物から選択される、請求項7に記載の組成物。

【請求項 9】

有機UVスクリーニング剤が以下の化合物
エチルヘキシルメトキシシンナメート、
エチルヘキシルサリチレート、

ホモサレート、 オクトクリレン、 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カンファー、 テレフタリリデンジカンファースルホン酸、 フェニルジベンズイミダゾールテトラ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、 ビス(エチルヘキシルオキシフェノール)メトキシフェニルトリアジン、 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、 2,4ビス(n-ブチル4'-アミノベンゾエート)-6-(アミノプロピルトリシロキサン)-s-トリ アジン、 2,4,6-トリス(ジネオペンチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、 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、 2,4-ビス(ジネオペンチル4'-アミノベンザルマロネート)-6-(n-ブチル4'-アミノベンゾ エート)-s-トリアジン、 2,4,6-トリス(ビフェニル-4-イル)-1,3,5-トリアジン、 2,4,6-トリス(テルフェニル)-1,3,5-トリアジン、 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)ベンゾオキサゾール-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、 オクチル5-N,N-ジエチルアミノ-2-フェニルスルホニル-2,4-ペンタジエノエート、 ならびにその混合物 から選択されることを特徴とする、請求項8に記載の組成物。	10 20 30
【請求項10】 追加の無機スクリーニング剤が被覆または非被覆金属酸化物顔料であることを特徴とす る、請求項7に記載の組成物。	
【請求項11】 被覆または非被覆金属酸化物顔料が、5nm～100nmの平均一次粒径を有する、請求項10に 記載の組成物。	
【請求項12】 被覆または非被覆金属酸化物顔料が、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウ ムまたは酸化セリウム顔料、あるいはその混合物から選択される、請求項10または11に記 載の組成物。	40
【請求項13】 水中油型または油中水型エマルジョンの形であることを特徴とする、請求項1から12の いずれか一項に記載の組成物。	
【請求項14】 請求項1から13のいずれか一項に記載の少なくとも1つのジベンゾイルメタン誘導体のUV 放射に対する化学的安定性を改善する方法であって、前記ジベンゾイルメタン誘導体を請 求項1から13に記載の、有効量の式(I)の少なくとも1つのジチオラン化合物と組み合わせ ることを特徴とする方法。	
【請求項15】 化粧用として許容できる担体中に請求項1から13のいずれか一項に記載の少なくとも1つ	50

のジベンゾイルメタン誘導体を含む組成物における、UVA線に対する前記組成物の有効性を改善する目的のための、請求項1から13に記載の式(I)の少なくとも1つのジチオラン化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジベンゾイルメタン誘導体型の少なくとも1つのスクリーニング剤と、その定義は下文に示す、式(I)の少なくとも1つの特定のジチオラン化合物との組合せを含む化粧用組成物に関する。

【0002】

10

本発明はまた、その定義は下文に示す、有効量の式(I)の少なくとも1つの特定のジチオラン化合物により、ジベンゾイルメタン誘導体型の少なくとも1つのスクリーニング剤を放射線-光安定化する方法に関する。

【0003】

本発明はまた、化粧用として許容できる担体中に少なくとも1つのジベンゾイルメタン誘導体を含む組成物における、UV-A線に関する前記組成物の有効性を改善する目的のための、式(I)の少なくとも1つの特定のジチオラン化合物の使用に関する。

【背景技術】

【0004】

280nmから400nmまでの波長を有する光放射線はヒト表皮の日焼けをもたらし、UV-B線として知られている、より詳細には280～320nmの波長を有する光線は自然の日焼けの発生の害となり得る皮膚の熱傷および紅斑を引き起こすことが知られている。これらの理由ならびに審美的理由のため、皮膚の色をコントロールするためにこの自然の日焼けをコントロールする手段に対する絶え間ない要求があり、したがって、このUV-B放射を遮蔽除去すべきである。

20

【0005】

皮膚の日焼けを引き起こす320～400nmの波長を有するUV-A線が、特に感受性の皮膚または太陽放射線に連続的に曝露されている皮膚の場合にその有害な変化を引き起こしやすいことも知られている。UV-A線は、特に皮膚の弾性の喪失および皮膚の早期の老化につながるしわの出現を引き起こす。それらは、特定の人々における紅斑反応の誘発を促進し、あるいはこの反応を増幅させ、また光毒性または光アレルギー反応の原因でさえあり得る。したがって、審美的および化粧上の理由、例えば、皮膚の自然の弾性の保存のために、ますます多数の人々が皮膚に対するUV-A線の影響をコントロールすることを望んでいる。したがって、UV-A放射を遮蔽除去することも望ましい。

30

【0006】

UV放射から皮膚およびケラチン物質を保護する目的のために、UV-A領域およびUV-B領域において活性である有機スクリーニング剤を含む日光遮蔽組成物が一般的に用いられている。これらのスクリーニング剤の大多数は、脂溶性である。

【0007】

これに関して、UV-Aスクリーニング剤の1つの特に有益なファミリーは、現在のところ、高い本質的な吸収力を有するジベンゾイルメタン誘導体、特に4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンからなっている。UV-A領域において活性であるそれ自体でスクリーニング剤として現在よく知られている製品である、これらのジベンゾイルメタン誘導体は、特にフランス特許出願FR-A-2326405およびFR-A-2440933に、また欧州特許出願EP-A-0114607に記載されており、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンは、さらにDSM Nutritional Products社により商品名Parsol 1789(登録商標)のもとに現在販売されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

50

【特許文献 1】	FR-A-2326405	
【特許文献 2】	FR-A-2440933	
【特許文献 3】	EP-A-0114607	
【特許文献 4】	EP0 869 126A1	
【特許文献 5】	US5624663	
【特許文献 6】	EP669323	
【特許文献 7】	US2463264	
【特許文献 8】	US5237071	
【特許文献 9】	US5166355	
【特許文献 1 0】	GB2303549	10
【特許文献 1 1】	DE19726184	
【特許文献 1 2】	EP893119	
【特許文献 1 3】	EP0832642	
【特許文献 1 4】	EP1027883	
【特許文献 1 5】	EP1300137	
【特許文献 1 6】	DE10162844	
【特許文献 1 7】	W093/04665	
【特許文献 1 8】	DE19855649	
【特許文献 1 9】	EP0967200	
【特許文献 2 0】	DE19746654	20
【特許文献 2 1】	DE19755649	
【特許文献 2 2】	EP-A-1 008586	
【特許文献 2 3】	EP1133980	
【特許文献 2 4】	EP133981	
【特許文献 2 5】	W004/006878	
【特許文献 2 6】	W005/058269	
【特許文献 2 7】	W006/032741	
【特許文献 2 8】	US6225467	
【特許文献 2 9】	W02004/085412	
【特許文献 3 0】	W006/035000	30
【特許文献 3 1】	W006/034982	
【特許文献 3 2】	W006/034991	
【特許文献 3 3】	W006/035007	
【特許文献 3 4】	W02006/034992	
【特許文献 3 5】	W02006/034985	
【特許文献 3 6】	W0-A-92/06778	
【特許文献 3 7】	FR2315991	
【特許文献 3 8】	FR2416008	
【特許文献 3 9】	US4077441	
【特許文献 4 0】	US4850517	40
【特許文献 4 1】	W002/051828	
【特許文献 4 2】	EP-0852949	
【特許文献 4 3】	EP0796861	
【特許文献 4 4】	EP0218200	
【特許文献 4 5】	EP0899330	
【特許文献 4 6】	EP1484052	
【特許文献 4 7】	W002/47650	
【特許文献 4 8】	FR2802425	
【特許文献 4 9】	FR2810548	
【特許文献 5 0】	FR2796278	50

【特許文献 5 1】FR2802420	
【特許文献 5 2】FR-A-2812544	
【特許文献 5 3】FR-A-2814950	
【特許文献 5 4】W001/94381	
【特許文献 5 5】FR2877220(未公開)	
【特許文献 5 6】W003/030937	
【特許文献 5 7】W003/068753	
【特許文献 5 8】W000/44384	
【特許文献 5 9】EP-1038519	
【特許文献 6 0】EP761204	10
【特許文献 6 1】DE10324567	
【特許文献 6 2】W093/18743	
【特許文献 6 3】FR0108283	
【特許文献 6 4】EP1529523	
【特許文献 6 5】EP1133979	
【特許文献 6 6】EP1129694	
【特許文献 6 7】EP1562562	
【特許文献 6 8】EP1151742	
【特許文献 6 9】FR2869796	
【特許文献 7 0】US5538793	20
【特許文献 7 1】EP-A-1579849	
【特許文献 7 2】FR2466492	
【特許文献 7 3】W097/35842	
【特許文献 7 4】EP903342	
【特許文献 7 5】W097/25970	
【特許文献 7 6】FR2840806	
【特許文献 7 7】FR2651126	
【特許文献 7 8】EP-B-0425324	
【非特許文献】	
【0 0 0 9】	30
【非特許文献 1】Lene Teuberによるレビュー、Sulfur reports、9(4)、257～349頁、1990年:Naturally occurring 1,2-dithiolanes and 1,2,3-trithianes. Chemical and biological properties	
【非特許文献 2】Comprehensive Organic Transformations、R.Larock著、Wiley VCH編、章:Interconversion of nitriles、carboxylic acids and derivatives	
【非特許文献 3】Phosphorus in organic synthesis-XI、Animo acids and peptides-XXI、Reaction of diethyl phosphorocyanidate with carboxylic acids. A new synthesis of carboxylic esters and amides、Tetrahedron、32、1976年、2211～2217頁	
【非特許文献 4】Symmetrical Triazine Derivatives IP.COM Journal、IP.COM INC West Henrietta、NY、US(2004年9月20日)	40
【非特許文献 5】Cosmetics & Toiletries、1990年2月、第105巻、53～64頁	
【非特許文献 6】Bangham、Standish、およびWatkins、J.Mol.Biol.13、238頁(1965)	
【発明の概要】	
【発明が解決しようとする課題】	
【0 0 1 0】	
残念ながら、ジベンゾイルメタン誘導体は、紫外線放射(特にUV-A)に対して比較的感受性が高い製品である、すなわち、より具体的には、ジベンゾイルメタン誘導体は、このUVの作用のもとで多少速やかに分解するやっかいな傾向を有することが見出された。したがって、ジベンゾイルメタン誘導体が本来受けることを意図されている紫外線放射に対するジベンゾイルメタン誘導体の光化学的安定性のこのような実質的な欠如により、日光への	50

長時間の曝露中の一定の保護を保証することは可能でなく、したがって、使用者は、UV線に対する皮膚の効果的な保護を得るために規則的かつ接近した間隔で反復適用を行わなければならない。

【0011】

アミド化合物によるUV放射に対するジベンゾイルメタン誘導体の光安定化は、現時点では、依然として完全に十分には解決されていない問題となっている。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本出願人は、驚くべきことに、上述のジベンゾイルメタン誘導体を後に詳細に定義する式(I)の特定のジチオラン化合物と組み合わせることにより、これらの該ジベンゾイルメタン誘導体の光化学的安定性(または光安定性)およびUV-A領域におけるそれらの有効性を実質的かつ認め得るほどにさらに改善することが可能であることを今回発見した。そのような組合せを含む組成物は、適用により、ジベンゾイルメタンスクリーニング剤のより均一な分布ももたらす。

10

【0013】

この発見は、本発明の基礎をなしている。

【0014】

したがって、本発明の主題の1つにより、化粧用として許容できる担体中に、少なくとも1つのUVスクリーニングシステムを含む組成物であって、

(a)少なくとも1つのジベンゾイルメタン誘導体、および

20

(b)その定義を下文に示す式(I)の少なくとも1つのジチオラン化合物を含むことを特徴とする組成物を今回提案する。

【0015】

本発明の他の主題はまた、少なくとも1つのジベンゾイルメタン誘導体を、定義を下文に示す、有効量の式(I)の少なくとも1つのジチオラン化合物と組み合わせることにある、前記ジベンゾイルメタン誘導体のUV放射に対する化学的安定性を改善する方法に関する。

【0016】

本発明の1つの主題はまた、化粧用として許容できる担体中に少なくとも1つのジベンゾイルメタン誘導体を含む組成物における式(I)の少なくとも1つのジチオラン化合物の、前記組成物のUV-A線に対する有効性を改善する目的のための使用である。

30

【0017】

本発明の他の特徴、態様および利点は、続く詳細な説明を読むことにより明らかになるであろう。

【0018】

「化粧用として許容できる」という用語は、皮膚および/またはその外皮と適合性があり、心地よい色、匂いおよび感触を有し、消費者がこの組成物を用いる意欲を失わせる可能性がある許容できない不快感(刺痛、緊張または発赤)を引き起こさないことを意味する。

【0019】

「有効量」という用語は、化粧用組成物中のジベンゾイルメタン誘導体の光安定性の認識し得る著しい改善を得るのに十分な量を意味する。組成物に対して採用される担体の性質によって異なる可能性がある式(I)のジチオラン化合物のこの最小量は、下文における実施例に示すような光安定性を測定するための標準的試験により困難を伴うことなく決定することができる。

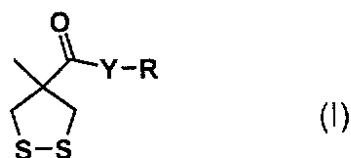
40

【0020】

本発明によるジチオラン化合物は、以下の式(I)

【0021】

【化 1】



【0022】

に対応し、

式中、

Yは、OまたはNR₁を表し、

R₁は、水素原子、飽和直鎖状C₁～C₂₀もしくは分枝C₃～C₂₀または不飽和C₂～C₂₀アルキル炭化水素に基づく基、1つもしくは複数のヒドロキシルおよび/または1つもしくは複数のC₁～C₈アルコキシ基で場合によって置換されているアリール基を表し、

Rは、水素原子、飽和直鎖状C₁～C₂₀もしくは分枝C₃～C₂₀または不飽和C₂～C₂₀アルキル炭化水素に基づく基、アリール基あるいは1つもしくは複数のヒドロキシルおよび/または1つもしくは複数のC₁～C₈アルコキシ基で場合によって置換されているアリール置換基を含む飽和C₁～C₈アルキル基を表し、

Rは、OR₂、SR₂、NR₂R₃およびCOOR₂から選択される1つもしくは複数の置換基の場合によって有し、ここで、

R₂は、水素原子あるいは飽和直鎖状C₁～C₅もしくは分枝C₃～C₅または不飽和C₂～C₅炭化水素に基づく基、あるいはアリール基を表し、

R₃は、水素原子、飽和直鎖状C₁～C₅もしくは分枝C₃～C₅または不飽和C₂～C₅炭化水素に基づく基、アリール基、アセチル基を表し、

RおよびR₁は、ピロリジン、ピロリン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、チオモルホリンおよびアゼピンから選択される環、ならびにその塩、そのキレート化合物、その溶媒和物およびその光学異性体を形成してよい。

【0023】

本発明において述べる化合物の塩は、有機または無機酸から形成するような前記化合物の従来の非毒性塩を含む。挙げることができる例は、硫酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸またはホウ酸などの無機酸の塩を含む。1つまたは複数のカルボン、スルホンまたはホスホン酸基を含んでいてよい、有機酸の塩も挙げることができる。それらは、直鎖状、分枝または環状脂肪酸、あるいは芳香族酸であってよい。これらの酸は、OおよびNから選択される1つまたは複数のヘテロ原子を例えば、ヒドロキシル基の形で含んでいてもよい。特に、プロピオン酸、酢酸、テレフタル酸、クエン酸および酒石酸を挙げることができる。トリエタノールアミン、アミノプロパンジオール、ナトリウムまたは亜鉛塩などの有機または無機塩基の塩。

【0024】

本発明において述べる化合物の非治療用に許容できる溶媒和物は、前記化合物の調製の最終段階において溶媒の存在により形成するような従来の溶媒和物を含む。挙げることができる例は、水またはエタノールもしくはイソプロパノールのような直鎖状もしくは分枝アルコールの存在による溶媒和物を含む。

【0025】

光学異性体は、特に、鏡像異性体およびジアステレオ異性体である。

【0026】

優先的には、アリール基は、フェニルまたはベンジルを意味する。

【0027】

優先的には、アルコキシ基は、直鎖状C₁～C₄基であり、より優先的には、メトキシ、エトキシ、プロポキシまたはブトキシであり、さらにより優先的にはメトキシである。

【0028】

優先的には、炭化水素に基づく基は、直鎖状または分枝アルキルであり、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシルから選択することができる。

【0029】

より優先的には、炭化水素に基づく基は、飽和直鎖状または分枝 $C_1 \sim C_8$ アルキル基、すなわち、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルである。

【0030】

さらにより優先的には、Yが NR_1 を表す場合、 $R_1=H$ である。

【0031】

最も優先的には、 $R=H$ または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である。

【0032】

とりわけ用いられる式(I)の化合物には、以下の生成物がある。

【0033】

【表 1 A】

No.	構造	化学名
1		4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボン酸
2		4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキサミド
3		メチル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキシレート
4		エチル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキシレート
5		プロピル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキシレート
6		ベンジル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキシレート
7		N・メチル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキサミド
8		{{(4・メチル・1,2・ジチオラン・4・イル)カルボニル}アミノ} 酢酸
9		オクチル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキシレート

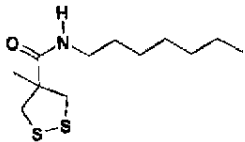
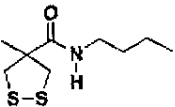
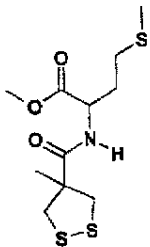
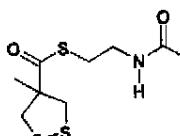
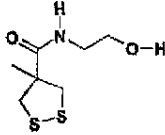
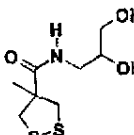
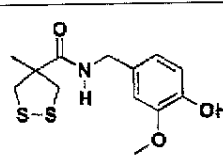
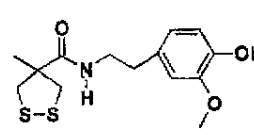
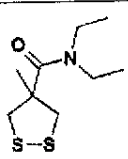
10

20

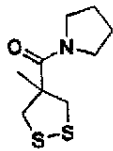
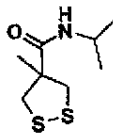
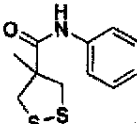
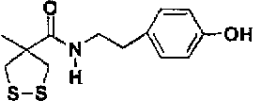
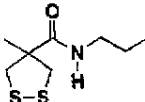
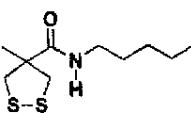
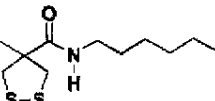
30

40

【表 1 B】

No.	構造	化学名
10		N-ヘプチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
11		N-ブチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
12		メチル2-[(4-メチル・1,2-ジチオラン・4-イル) カルボニル]・アミノ}-4-(メチルスルファニル)・ ブタノエート
13		S-[2-(アセチルアミノ)エチル]4-メチル・1,2-ジチオラン ・4-カルボチオエート
14		N-(2-ヒドロキシエチル)・4-メチル・1,2-ジチオラン・4- カルボキサミド
15		N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)・4-メチル・1,2- ジチオラン・4-カルボキサミド
16		N-(4-ヒドロキシ・3-メトキシベンジル)・4-メチル・1,2- ジチオラン・4-カルボキサミド
17		N-[2-(4-ヒドロキシ・3-メトキシフェニル)エチル]・4- メチル・1,2-ジチオラン・4-カルボキサミド
18		N,N-ジエチル・4-メチル・1,2-ジチオラン・4- カルボキサミド

【表 1 C】

No.	構造	化学名
19		[(4-メチル-1,2-ジチオラン-4-イル)カルボニル] ピロリジン
20		4-メチル-N-(1-メチル-エチル)-1,2-ジチオラン-4- カルボキサミド
21		4-メチル-N-フェニル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド
22		N-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-エチル]-4-メチル-1,2- ジチオラン-4-カルボキサミド
23		N-プロピル-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド
24		N-ペンチル-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド
25		N-ヘキシル-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド

【0036】

これらの化合物のうち、以下の化合物がより特に好ましい。

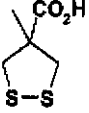
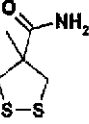
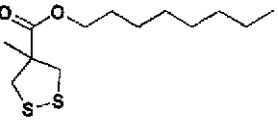
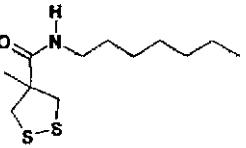
【0037】

10

20

30

【表 2】

No.	構造	化学名
1		4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボン酸
2		4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキサミド
9		オクチル4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキシレート
10		N・ヘプチル・4・メチル・1,2・ジチオラン・4・カルボキサミド

【0038】

合成

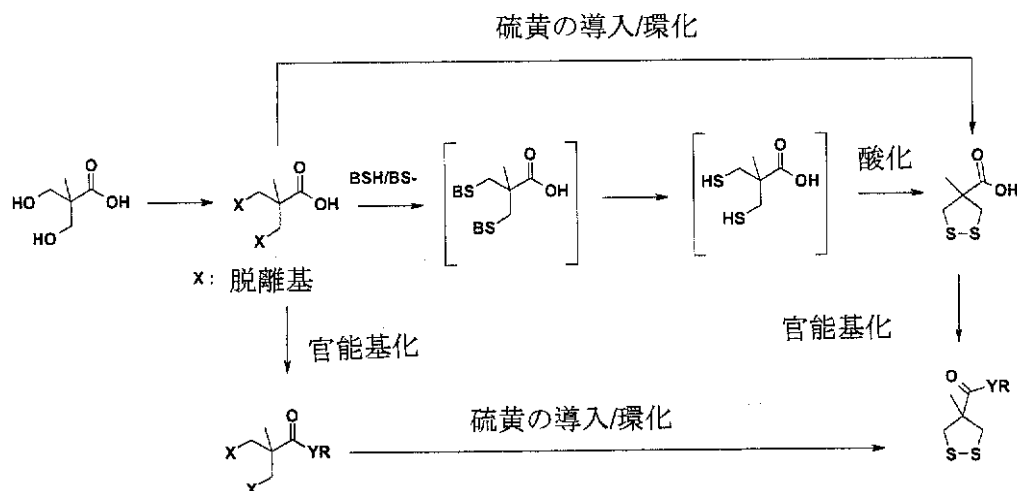
式(I)の化合物は、下で述べ、Lene Teuberによるレビュー、Sulfur reports、9(4)、257～349頁、1990年:Naturally occurring 1,2-dithiolanes and 1,2,3-trithianes. Chemical and biological propertiesおよび特許出願EP0 869 126A1による概説に記載されている経路に従って得ることができる。

【0039】

2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(CAS:4767-03-7)から出発して、下記の反応スキームに従ってヒドロキシルの脱離基X(メシレートもしくはトシレートのようなアルキルもしくはアリアルスルホン酸エステルまたはヨウ素、臭素もしくは塩素のようなハロゲン)への官能基化を経た後、硫黄の導入を行う。

【0040】

【化 2】



10

20

30

40

50

【0041】

硫黄のこの導入は、以下の方法で行うことができる。

(i) 極性プロトン性または非プロトン性溶媒(例えば、水、DMF、メタノールまたはアセトニトリル)中金属ジスルフィド(Na_2S_2 など)またはテトラチオモリブデン酸塩を用いて1段階でジチオランを得る方法、

(ii) あるいは2段階で、中性または塩基性媒体中酸化剤(酸素、DMSO、 FeCl_3 、 I_2 、 Br_2 、ヨウ化ナトリウム、タリウムトリフルオロ酢酸塩、銀トリフレート、過酸化水素、ヨウ素酸もしくは過ヨウ素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、フェリシアン化カリウムまたは酸化クロム)の存在下でジチオランの形成につながるジチオール中間体を形成させることによる方法。この場合、ジチオールは、ジチオスルホネート(Bunte塩)の形成を経る、
チオ尿素または NaSH によるチオ酢酸 CH_3COSH 誘導体(塩基の存在下での)を経る中間体種の
極性または無極性溶媒中の変換(塩基性または酸性媒体中)により得られる。

10

【0042】

カルボン酸 COOH の官能 COYR への官能基化は、標準的酸活性化法(Comprehensive Organic Transformations、R.Larock著、Wiley VCH編、章:Interconversion of nitriles, carboxylic acids and derivativesに記載されている)により行うことができる。好ましくは、用いる方法は、酸塩化物を介して(塩化チオニルもしくはオキサリルまたは1-クロロ-N,N,2-トリメチル-1-プロペンアミンを用いることによる)または混合酸無水物の形成を介して(クロロギ酸アルキルを用いた)またはカルボジイミドまたはシアノリン酸ジエチルの使用によ(Phosphorus in organic synthesis-XI, Amino acids and peptides-XXI, Reaction of diethyl phosphorocyanidate with carboxylic acids. A new synthesis of carboxylic esters and amides, Tetrahedron, 32, 1976年、2211~2217頁)進めることが有利である。

20

【0043】

用いる溶媒は、極性または無極性およびプロトン性または非プロトン性であってよい(例えば、トルエン、ジクロロメタン、THF、DMF、アセトニトリル、水、メタノールまたはイソプロパノール)。

【0044】

これらの反応のすべては、 $-20\sim 100^\circ\text{C}$ の温度で行わせることができる。

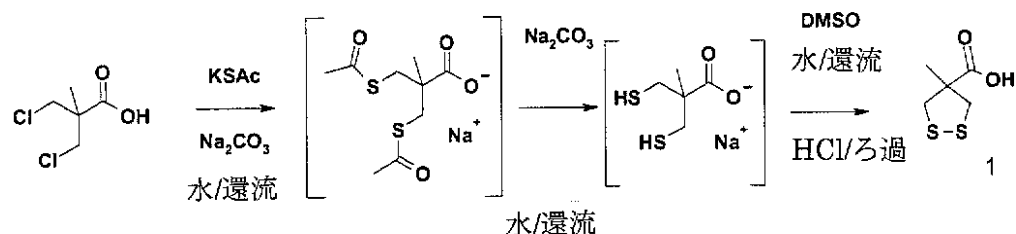
【0045】

有利なことに、化合物1は、ワンポット法によりジクロロピバル酸から出発して、沈殿で完結する、下記の経路により得ることができる。

30

【0046】

【化3】



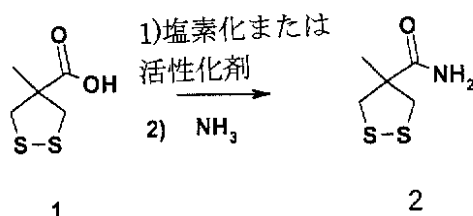
40

【0047】

有利なことに、化合物2は、優先的にクロロギ酸イソブチルまたは塩化オキサリルを用いて化合物1から得ることができる。

【0048】

【化 4】



【0049】

10

式(I)のジチオラン化合物は、本発明による組成物中に組成物の総重量に対して0.1重量%～40重量%の範囲、好ましくは0.1重量%～30重量%の範囲の含量で存在することが好ましい。

【0050】

非限定的に特に挙げることができるジベンゾイルメタン誘導体には、以下のものがある。

- 2-メチルジベンゾイルメタン
- 4-メチルジベンゾイルメタン
- 4-イソプロピルジベンゾイルメタン
- 4-tert-ブチルジベンゾイルメタン
- 2,4-ジメチルジベンゾイルメタン
- 2,5-ジメチルジベンゾイルメタン
- 4,4'-ジイソプロピルジベンゾイルメタン
- 4,4'-ジメトキシジベンゾイルメタン
- 4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- 2-メチル-5-イソプロピル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- 2-メチル-5-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- 2,4-ジメチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン
- 2,6-ジメチル-4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン。

20

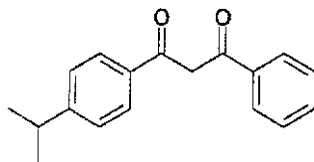
【0051】

30

上に挙げたジベンゾイルメタン誘導体のうち、Merk社によりEusolex 8020の名称のもとに販売され、以下の式

【0052】

【化 5】



【0053】

40

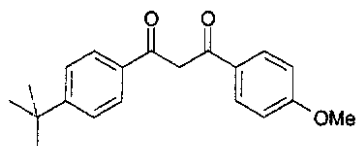
に対応する4-イソプロピルジベンゾイルメタンが特に用いられる。

【0054】

DSM Nutritional Products社により商品名Parsol 1789のもとに販売されている4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンまたはブチルメトキシジベンゾイルメタンを用いることが特に最も好ましい。このスクリーニング剤は、以下の式

【0055】

【化 6】



【0056】

に対応する。

【0057】

ジベンゾイルメタン誘導体は、本発明による組成物中に組成物の総重量に対して好ましくは0.01重量%~10重量%、より好ましくは0.1重量%~6重量%の範囲の含量で存在している。

10

【0058】

本発明による組成物は、水溶性もしくは脂溶性であるか、または一般的に用いられている化粧品溶媒に不溶性である他の追加のUVA活性および/またはUVB活性有機または無機UVスクリーニング剤も含んでいてよい。

【0059】

言うまでもなく、当業者は、本発明による組成物に本質的に関連する有利な特性、特に、ジベンゾイルメタン誘導体の光安定性の改善が、予想される添加による有害な影響を受けない、または実質的に受けないような任意選択の追加のスクリーニング剤および/またはその量を選択することに注意を払うであろう。

20

【0060】

追加の有機スクリーニング剤は、アントラニレート、ケイ皮誘導体、サリチル酸誘導体、カンファー誘導体、ベンゾフェノン誘導体、 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、特に特許US5624663に挙げられているベンザルマロン酸誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、イミダゾリン、特許EP669323およびUS2463264に記載されているビス-ベンザゾリル誘導体、p-アミノ安息香酸(PABA)誘導体、特許出願US5237071、US5166355、GB2303549、DE19726184およびEP893119に記載されているメチレンビス(ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール)誘導体、特許出願EP0832642、EP1027883、EP1300137およびDE10162844に記載されているベンゾオキサゾール誘導体、特に特許出願W093/04665に記載されているようなスクリーニングポリマーおよびスクリーニングシリコーン、特許出願DE19855649に記載されているような α -アルキルスチレンに基づくダイマー、特許出願EP0967200、DE19746654、DE19755649、EP-A-1 008586、EP1133980およびEP133981に記載されているような4,4'-ジアリールブタジエン、特許出願W004/006878、W005/058269およびW006/032741に記載されているようなメロシアン誘導体ならびにそれらの混合物から特に選択される。

30

【0061】

追加の有機光防護剤の例として、INCI名のもとに下文に示すものを挙げることができる。

ケイ皮誘導体:

40

特にDSM Nutritional Products社によりParsol MCX商品名で販売されているメトキシケイ皮酸エチルヘキシル

メトキシケイ皮酸イソプロピル

SymriseによりNeo Heliopan E 1000の商品名で販売されているメトキシケイ皮酸イソアミル

シノキセート(Cinoxate)、

メトキシケイ皮酸DEA

メチルケイ皮酸ジイソプロピル、

エチルヘキサノ酸ジメトキシケイ皮酸グリセリル。

パラ-アミノ安息香酸誘導体:

50

PABA、
PABAエチル、
PABAエチルジヒドロキシプロピル、
特にISPによりEscalol 507の名称で販売されているPABAエチルヘキシルジメチル、
PABAグリセリル、
BASFによりUvinul P25の名称で販売されているPEG-25 PABA。
サリチル酸誘導体：
Rona/EM IndustriesによりEusolex HMSの名称で販売されているホモサレート (Homosalate)、
SymriseによりNeo Heliopan OSの名称で販売されているサリチル酸エチルヘキシル、 10
ScherによりDipsalの名称で販売されているサリチル酸ジプロピレングリコール、
SymriseによりNeo Heliopan TSの名称で販売されているサリチル酸TEA、
 β , β -ジフェニルアクリレート誘導体：
特にBASFによりUvinul N539の商品名で販売されているオクトクリレン (Octocrylene)、
特にBASFによりUvinul N35の商品名で販売されているエトクリレン (Etocrylene)、
ベンゾフェノン誘導体：
BASFによりUvinul 400の商品名で販売されているベンゾフェノン-1、
BASFによりUvinul D50の商品名で販売されているベンゾフェノン-2、
BASFによりUvinul M40の商品名で販売されているベンゾフェノン-3またはオキシベンゾ 20
ン、
BASFによりUvinul MS40の商品名で販売されているベンゾフェノン-4、
ベンゾフェノン-5、
NorquayによりHelisorb 11の商品名で販売されているベンゾフェノン-6、
American CyanamidによりSpectra-Sorb UV-24の商品名で販売されているベンゾフェノ ン-8、
BASFによりUvinul DS-49の商品名で販売されているベンゾフェノン-9、
ベンゾフェノン-12
BASFによりUvinul A+の商品名で販売されている2-(4-ジエチルアミノ-2-ヒドロキシベ ンゾイル)-安息香酸n-ヘキシル。
ベンジリデンカンファー誘導体： 30
ChimexによりMexoryl SDの名称で製造されている3-ベンジリデンカンファー、
MerckによりEusolex 6300の名称で販売されている4-メチルベンジリデンカンファー、
ChimexによりMexoryl SLの名称で製造されているベンジリデンカンファースルホン酸、
ChimexによりMexoryl SOの名称で製造されているメト硫酸カンファーベンザルコニウム
、
ChimexによりMexoryl SXの名称で製造されているテレフタリリデンジカンファースルホ ン酸、
ChimexによりMexoryl SWの名称で製造されているポリアクリルアミドメチルベンジリデ ンカンファー。
フェニルベンズイミダゾール誘導体： 40
MerckによりEusolex 232の商品名で特に販売されているフェニルベンズイミダゾールス ルホン酸、
SymriseによりNeo Heliopan APの商品名で販売されているジベンズイミダゾールテトラ スルホン酸フェニル二ナトリウム。
フェニルベンゾトリアゾール誘導体：
Rhodia ChimieによりSilatrizoleの名称で販売されているドロメトリゾールトリシロキ サン、
Fairmount ChemicalによりMIXXIM BB/100の商品名で固形で、またはCiba Specialty Ch emicalsによりTinosorb Mの商品名で水性分散体として微小化された形で販売されている 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。 50

トリアジン誘導体:

Ciba GeigyによりTinosorb Sの商品名のもとに販売されているビス(エチルヘキシルオキシフェノール)メトキシフェニルトリアジン、

BASFによりUvinul T150の商品名のもとに特に販売されているエチルヘキシルトリアジン、

Sigma 3VによりUvasorb HEBの商品名のもとに販売されているジエチルヘキシルブタミドトリアジン、

2,4-ビス(4'-アミノ安息香酸n-ブチル)-6-(アミノプロピルトリシロキサン)-s-トリアジン、

2,4,6-トリス(4'-アミノベンザルマロン酸ジネオペンチル)-s-トリアジン、

2,4,6-トリス(4'-アミノベンザルマロン酸ジイソブチル)-s-トリアジン、

ラ2,4ビス(4'-アミノ安息香酸デn-ブチレ)-6-(アミノプロピルトリシロキサン)-s-トリアジン、

2,4-ビス(4'-アミノベンザルマロン酸ジネオペンチル)-6-(4'-アミノ安息香酸n-ブチル)-s-トリアジン、

特許US6225467、特許出願W02004/085412(化合物6および9参照)または文献Symmetrical Triazine Derivatives IP.COM Journal、IP.COM INC West Henrietta、NY、US(2004年9月20日)に記載されている対称トリアジンスクリーニング剤、特に、特許出願W006/035000、W006/034982、W006/034991、W006/035007、W02006/034992およびW02006/034985にも言及されている、2,4,6-トリス(ビフェニル)-1,3,5-トリアジン(特に2,4,6-トリス(ビフェニル-4-イル-1,3,5-トリアジン)および2,4,6-トリス(テルフェニル)-1,3,5-トリアジン。

アントラニル誘導体:

SymriseによりNeo Heliopan MAの商品名で販売されているアントラニル酸メチル。

イミダゾリン誘導体:

プロピオン酸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。

ベンザルマロン酸誘導体:

DSM Nutritional Products社によりParsol SLXの商品名で販売されているベンザルマロン酸官能基を含むポリ有機シロキサン、例えば、ポリシリコーン-15。

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。

ベンゾオキサゾール誘導体:

Sigma 3VによりUvasorb K2Aの名称で販売されている2,4-ビス[5-(1-ジメチルプロピル)ベンゾオキサゾール-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。

メロシアニン誘導体:

5-N,N-ジエチルアミノ-2-フェニルスルホニル-2,4-ペンタジエン酸オクチル。

ならびにそれらの混合物。

【0062】

好ましい有機光防護剤は、

エチルヘキシルメトキシシンナメート、

エチルヘキシルサリチレート、

ホモサレート、

オクトクリレン、

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カンファー、

テレフタリリデンジカンファースルホン酸、

フェニルジベンズイミダゾールテトラ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、
 ビス(エチルヘキシルオキシフェノール)メトキシフェニルトリアジン、
 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、
 2,4-ビス(4'-アミノベンゾエートデn-ブチレ)-6-(アミノプロピルトリシロキサン)-s-ト
 リアジン、
 2,4,6-トリス(ジネオペンチル4'-アミノベンザルマロネート)-s-トリアジン、
 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、
 2,4-ビス(ジネオペンチル4'-アミノベンザルマロネート)-6-(n-ブチル4'-アミノベンゾ
 エート)-s-トリアジン、
 2,4,6-トリス(ビフェニル-4-イル)-1,3,5-トリアジン、
 2,4,6-トリス(テルフェニル)-1,3,5-トリアジン、
 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)ベンゾオキサゾール-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、
 オクチル5-N,N-ジエチルアミノ-2-フェニルスルホニル-2,4-ペンタジエノエート、
 およびそれらの混合物から選択される。

【0063】

追加の無機スクリーニング剤は、一次粒子の平均径が優先的に5nmから100nm(好ましくは10nmから50nm)である被覆または非被覆金属酸化物顔料、例えば、それら自体でよく知られているすべてUV-光防護剤である酸化チタン(非晶質あるいはルチルおよび/またはアナターゼ形に結晶化したもの)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムまたは酸化セリウム顔料から選択される。

【0064】

顔料は、被覆されているか、または非被覆であってよい。

【0065】

被覆顔料は、アミノ酸、蜜ろう、脂肪酸、脂肪アルコール、陰イオン界面活性剤、レシチン、脂肪酸のナトリウム、カリウム、亜鉛、鉄もしくはアルミニウム塩、金属アルコキシド(チタンもしくはアルミニウムの)、ポリエチレン、シリコーン、タンパク質(コラーゲン、エラスチン)、アルカノールアミン、ケイ素酸化物、金属酸化物またはヘキサメタリン酸ナトリウムなどの例えば、Cosmetics & Toiletries、1990年2月、第105巻、53~64頁に記載されているような化合物による化学的、電子的、機械化学的および/または機械的性質の1回または複数回の表面処理を受けた顔料である。

【0066】

知られているように、シリコーンは、適切に官能基化されたシランの重合および/または重縮合によって得られ、ケイ素原子が酸素原子を介して互いに結合し(シロキサン結合)、場合によって置換された炭化水素ベースの基が炭素原子を介して前記ケイ素原子に直接結合している主単位の繰返しから本質的になる可変分子量の直鎖状または環状、分枝または架橋構造の有機ケイ素ポリマーまたはオリゴマーである。

【0067】

「シリコーン」という用語は、それらの調製のために必要なシラン、特にアルキルシランも含む。

【0068】

本発明に適するナノ顔料を被覆するのに用いるシリコーンは、アルキルシラン、ポリジアルキルシロキサンおよびポリアルキルヒドロゲノシロキサンを含む群から選択することが好ましい。さらにより優先的には、シリコーンは、オクチルトリメチルシラン、ポリジメチルシロキサンおよびポリメチルヒドロゲノシロキサンを含む群から選択する。

【0069】

言うまでもなく、シリコンで処理される前に、金属酸化物顔料は、他の表面剤、特に、酸化セリウム、アルミナ、シリカ、アルミニウム化合物またはケイ素化合物、あるいはその混合物で処理されていてよい。

【0070】

被覆顔料は、より詳細には、

- Ikeda社の製品SunveilおよびMerck社の製品Eusolex T-AVOのような、シリカで被覆された、
 - Ikeda社の製品Sunveil Fのような、シリカおよび酸化鉄で被覆された、
 - Tayca社の製品Microtitanium Dioxide MT 500 SAおよびMicrotitanium Dioxide MT 100 SA、Tioxide社のTioveilならびにRhodia社のMirasun TiW 60のような、シリカおよびアルミナで被覆された、
 - Ishihara社の製品Tipaque TT0-55(B)およびTipaque TT0-55(A)ならびにKemira社のUV-T 14/4のような、アルミナで被覆された、
 - Tayca社の製品Microtitanium Dioxide MT 100 TV、MT 100 TX、MT 100 ZおよびMT-01、ならびにUniqema社の製品Solaveil CT-10 W、Solaveil CT 100およびSolaveil CT 200のような、アルミナおよびステアリン酸アルミニウムで被覆された、
 - Tayca社の製品MT-100 AQのような、シリカ、アルミナおよびアルギン酸で被覆された、
 - Tayca社の製品Microtitanium Dioxide MT 100 Sのような、アルミナおよびラウリン酸アルミニウムで被覆された、
 - Tayca社の製品Microtitanium Dioxide MT 100 Fのような、酸化鉄およびステアリン酸鉄で被覆された、
 - Tayca社の製品BR351のような、酸化亜鉛およびステアリン酸亜鉛で被覆された、
 - Tayca社の製品Microtitanium Dioxide MT 600 SAS、Microtitanium Dioxide MT 500 SASまたはMicrotitanium Dioxide MT 100 SASのような、シリカおよびアルミナで被覆され、かつシリコンで処理された、
 - Titan Kogyo社の製品STT-30-DSのような、シリカ、アルミナおよびステアリン酸アルミニウムで被覆され、かつシリコンで処理された、
 - Kemira社の製品UV-Titan X 195、またはTayca社の製品SMT-100 WRSのような、シリカで被覆され、かつシリコンで処理された、
 - Ishihara社の製品Tipaque TT0-55(S)またはKemira社のUV-Titan M 262のような、アルミナで被覆され、かつシリコンで処理された、
 - Titan Kogyo社の製品STT-65-Sのような、トリエタノールアミンで被覆された、
 - Ishihara社の製品Tipaque TT0-55(C)のような、ステアリン酸で被覆された、
 - Tayca社の製品Microtitanium Dioxide MT 150 Wのような、ヘキサメタリン酸ナトリウムで被覆された
- 酸化チタンである。

【0071】

シリコンで処理された他の酸化チタン顔料は、好ましくは、Degussa Silices社によりT 850の商品名で販売されている製品のような、オクチルトリメチルシランで処理され、基本粒子の平均径が25~40nmであるTiO₂、Cardre社により70250 Cardre UF TiO₂SI3の商品名で販売されている製品のような、ポリジメチルシロキサンで処理され、基本粒子の平均径が21nmであるTiO₂、Color Techniques社によりMicrotitanium Dioxide USP Grade Hydrophobicの商品名で販売されている製品のような、ポリジメチルヒドロゲノシロキサンで処理され、基本粒子の平均径が25nmであるアナターゼ/ルチルTiO₂である。

【0072】

非被覆酸化チタン顔料は、例えば、Tayca社によりMicrotitanium Dioxide MT 500BまたはMicrotitanium Dioxide MT 600Bの商品名で、Degussa社によりP 25の名称で、Wacker社によりTransparent titanium oxide PWの名称で、Miyoshi Kasei社によりUFTRの名称で、

Tomen社によりITSの名称で、Tioxide社によりTioveil AQ名称で販売されている。

【0073】

非被覆酸化亜鉛顔料は、例えば、

- Sunsmart社によりZ-Coteの名称で販売されているもの、
- Elementis社によりNanoxの名称で販売されているもの、
- Nanophase Technologies社によりNanogard WCD 2025の名称で販売されているものである。

【0074】

被覆酸化亜鉛顔料は、例えば、

- Sunsmart社によりZ-Cote HP1の名称で販売されているもの(ジメチコン被覆ZnO)、 10
- Toshiba社によりZinc Oxide CS-5の名称で販売されているもの(ポリメチルヒドロゲノシロキサンで被覆されたZnO)、
- Nanophase Technologies社によりNanogard Zinc Oxide FNの名称で販売されているもの(Finsolv TN、すなわち安息香酸 $C_{12} \sim C_{15}$ アルキル中40%分散体として)、
- Daito社によりDaitopersion ZN-30およびDaitopersion ZN-50の名称で販売されているもの(シリカおよびポリメチルヒドロゲノシロキサンで被覆された30%または50%のナノ酸化亜鉛を含む、シクロポリメチルシロキサン/オキシエチレン化ポリジメチルシロキサン中分散体)、
- Daikin社によりNFD Ultrafine ZnOの名称で販売されているもの(シクロペンタシロキサン中分散体としてのリン酸ペルフルオロアルキルおよびペルフルオロアルキルエチルに基づくコポリマーで被覆されたZnO)、 20
- Shin-Etsu社によりSPD-Z1の名称で販売されているもの(シクロジメチルシロキサン中に分散した、シリコングラフトアクリルポリマーで被覆されたZnO)、
- ISP社によりEscalol Z100の名称で販売されているもの(メトキシケイ皮酸エチルヘキシル/PVP-ヘキサデセン/メチコンコポリマー混合物中に分散したアルミナ処理ZnO)、
- Fuji Pigment社によりFuji ZnO-SMS-10の名称で販売されているもの(シリカおよびポリメチルシルセスキオキサンで被覆されたZnO)、
- Elementis社によりNanox Gel TNの名称で販売されているもの(ヒドロキシステアリン酸重縮合体を含む安息香酸 $C_{12} \sim C_{15}$ アルキル中55%の濃度で分散したZnO)である。 30

【0075】

非被覆酸化セリウム顔料は、Rhone-Poulenc社によりColloidal Cerium Oxideの名称で販売されている。

【0076】

非被覆酸化鉄ナノ顔料は、例えば、Arnaud社によりNanogard WCD 2002(FE 45B)、Nanogard Iron FE 45 BL AQ、Nanogard FE 45R AQおよびNanogard WCD 2006(FE 45R)の名称で、またはMitsubishi社によりTY-220の名称で販売されている。

【0077】

被覆酸化鉄顔料は、例えば、Arnaud社によりNanogard WCD 2008(FE 45B FN)、Nanogard WCD 2009(FE 45B 556)、Nanogard FE 45 BL 345およびNanogard FE 45 BLの名称で、またはBASF社によりTransparent Iron Oxideの名称で販売されている。 40

【0078】

特に、Ikeda社によりSunveil Aの名称で販売されている二酸化チタンと二酸化セリウムのシリカ被覆等重量混合物を含む二酸化チタンと二酸化セリウムの金属酸化物の混合物、またKemira社により販売されている製品M 261のような二酸化チタンと二酸化亜鉛とのアルミナ、シリカおよびシリコン被覆混合物、またはKemira社により販売されている製品M 211のような二酸化チタンと二酸化亜鉛とのアルミナ、シリカおよびグリセロール被覆混合物も挙げることができる。

【0079】

追加のUVスクリーニング剤は、一般的に本発明による組成物中に組成物の総重量に対して0.01重量%~20重量%の範囲、また好ましくは組成物の総重量に対して0.1重量%~10重量 50

%の範囲の割合で存在する。

【0080】

本発明による水性組成物は、脂肪物質、有機溶媒、イオン性もしくは非イオン性、親水性もしくは親油性粘稠化剤、柔軟剤、湿潤剤、乳白剤、安定化剤、皮膚軟化剤、シリコーン、消泡剤、香料、保存剤、陰イオン、陽イオン、非イオン性、両性イオンもしくは両性界面活性剤、活性剤、充填剤、ポリマー、噴射剤、酸性化剤または塩基性化剤あるいは化粧品および/または皮膚科学で通常使用される他の成分から特に選択される標準化粧品用アジュバントも含んでいてよい。

【0081】

脂肪物質は、油または上で定義したような無極性ワックス以外のワックス、あるいはその混合物からなっていてよい。油という用語は、室温で液体である化合物を意味する。ワックスという用語は、室温で固体または実質的に固体であり、その融点が一般的に35℃を超える化合物を意味する。

【0082】

挙げることができる油は、鉱油(パラフィン)、植物油(スイートアーモンド油、マカダミア油、グレープシード油またはホホバ油)、合成油、例えば、ペルヒドロスクアラン、脂肪アルコール、脂肪アミド(例えば、Ajinomoto社によりEldew SL-205の名称で販売されているサルコシン酸イソプロピルラウロイル)、脂肪酸または脂肪エステル、例えば、Witco社によりFinsolv TNもしくはWitconol TNの商品名で販売されている安息香酸 $C_{12} \sim C_{15}$ アルキル、安息香酸2-エチルプロピル、例えば、ISP社によりX-Tend 226(登録商標)の名称で販売されている市販用製品、パルミチン酸オクチル、ラノリン酸イソプロピルおよびカプリン/カプリル酸トリグリセリドを含むトリグリセリド、ならびにCognis社によりCetiol CCの名称で販売されている炭酸ジカプリリル、オキシエチレン化またはオキシプロピレン化脂肪酸およびエーテル、シリコーン油(シクロメチコンおよびポリジメチルシロキサンもしくはPDMS)またはフッ素油、ポリアルケンおよびトリメリト酸トリデシルなどのトリメリト酸トリアルキルなどである。

【0083】

挙げることができるワックス状化合物は、カルナウバロウ、蜜ろう、水素化ひまし油、ポリエチレンワックスおよびポリメチレンワックス、例えば、Sasol社によりCirebelle 303の名称で販売されている製品などである。

【0084】

挙げることができる有機溶媒には、低級アルコールおよびポリオールがある。これらのポリオールは、グリコールおよびグリコールエーテル、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコールまたはジエチレングリコールから選択することができる。

【0085】

挙げることができる親水性粘稠化剤は、カーボポール(Carbopol)製品(カルボマー)およびペムレン(Pemulen)製品(アクリレート/ $C_{10} \sim C_{30}$ -アルキルアクリレートコポリマー)などのカルボキシビニルポリマー、ポリアクリルアミド、例えば、SEPPIC社によりSepigel 305(CTFA名:ポリアクリルアミド/ $C_{13} \sim 14$ イソパラフィン/Laureth 7)またはSimugel 600(CTFA名:アクリルアミド/アクリロイルジメチル酒石酸ナトリウムコポリマー/イソヘキサデカン/ポリソルベート80)の名称で販売されている架橋コポリマー、場合によって架橋され、かつ/または中和されている、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ポリマーおよびコポリマー、例えば、Hoechst社によりHostacerin AMPS(CTFA名:ポリアクリロイルジメチル酒石酸アンモニウム)の商品名で販売されているポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)またはSEPPIC社により販売されているSimulgel 800(CTFA名:ポリアクリロイルジメチル酒石酸ナトリウム/ポリソルベート80/オレイン酸ソルビタン)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸ヒドロキシエチルとのコポリマー、例えば、SEPPIC社により販売されているSimulgel NSおよびSepinov EMT 10、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロースベースの誘導体、多糖および特に、キサンタン

10

20

30

40

50

ゴムなどのゴム、ならびにそれらの混合物などである。

【0086】

挙げることができる親油性粘稠化剤は、Landec社によりIntelimer IPA 13-1およびIntelimer IPA 13-6の名称で販売されているポリ(C₁₀~C₃₀アルキルアクリレート)などの合成ポリマー、またはヘクトライトおよびその誘導体などの修飾粘土、例えば、Bentoneの名称で販売されている製品などである。

【0087】

言うまでもなく、当業者は、本発明による組成物に本質的に関連する有利な特性、特に、ジベンゾイルメタン誘導体の光安定性の改善が、予想される添加による有害な影響を受けない、または実質的に受けないような上述の任意選択の追加の化合物および/またはその量を選択することに注意を払うであろう。

10

【0088】

本発明による組成物は、当業者によく知られている技術により調製することができる。それらは、特に、クリーム、ミルクまたはクリーム-ゲルなどの単純または複合エマルジョン(O/W、W/O、O/W/OまたはW/O/Wエマルジョン)の形、水性ゲルの形、ローションの形であってよい。それらは、エアゾールとして場合によって包装することができ、ムースまたはスプレーの形であってよい。

【0089】

本発明による組成物は、好ましくは水中油型または油中水型エマルジョンの形である。

【0090】

20

エマルジョンは、単独または混合物として用いられる両性、陰イオン、陽イオンおよび非イオン性乳化剤から選択される少なくとも1つの乳化剤を一般的に含む。乳化剤は、得るべきエマルジョン(W/OまたはO/W)によって適切に選択される。乳化剤は、他の種類の安定化剤、例えば、充填剤、ゲル化ポリマーまたは粘稠化剤も含んでいてよい。

【0091】

W/Oエマルジョンの調製に用いることができる乳化界面活性剤として、挙げることができる例は、ソルビタン、グリセロールまたは糖アルキルエステルまたはエーテル、シリコーン界面活性剤、例えば、Dow Corning社によりDC 5225 Cの名称で販売されているシクロメチコンおよびジメチコンコポリオールの混合物などのジメチコンコポリオール、ならびにDow Corning社によりDow Corning 5200 Formulation Aidの名称で販売されているラウ

30

リルメチコンコポリオールなどのアルキルジメチコンコポリオール、Goldschmidt社によりAbil EM 90Rの名称で販売されている製品のようなセチルジメチコンコポリオール、Goldschmidt社によりAbil WE 09の名称で販売されているイソステアリン酸ポリグリセリル(4モル)およびラウリン酸ヘキシルのセチルジメチコンコポリオールの混合物などである。コポリオールアルキルエステルを含む群から有利なことに選択することができる1つまたは複数の共乳化剤もそれに加えることができる。

【0092】

特に挙げることができるポリオールアルキルエステルは、ポリエチレングリコールエステル、例えば、ICI社によりArlacel P135の名称で販売されている製品のようなPEG-30ジポリヒドロキシステアリン酸エステルなどである。

40

【0093】

特に挙げることができるグリセロールおよび/またはソルビタンエステルは、例えば、Goldschmidt社によりIsolan GI 34の名称で販売されている製品のようなイソステアリン酸ポリグリセリル、ICI社によりArlacel 987の名称で販売されている製品のようなイソステアリン酸ソルビタン、ICI社によりArlacel 986の名称で販売されている製品のようなイソステアリン酸ソルビタングリセリル、およびそれらの混合物などである。

【0094】

O/Wエマルジョンについては、挙げることができる乳化剤の例は、グリセロールのオキシアルキレン化(より詳細にはポリオキシエチレン化)脂肪酸エステルなどの非イオン性乳化剤、ソルビタンのオキシアルキレン化脂肪酸エステル、オキシアルキレン化(オキシエ

50

チレン化および/またはオキシプロピレン化)脂肪酸エステル、例えば、例えばICI社によりArlacel 165の名称で販売されている混合物PEG-100ステアリン酸エステル/ステアリン酸グリセリル、オキシアルキレン化(オキシエチレン化および/またはオキシプロピレン化)脂肪アルキルエステル、糖エステル、例えば、スクロースステアリン酸エステル、糖の脂肪アルキルエーテル、特に、例えば、Henkel社によりPlantaren 2000およびPlantaren 1200の各名称で販売されているデシルグルコシドおよび라우リルグルコシドなどのポリアルキルグルコシド(APG)、例えば、SEPPIC社によりMontanov 68の名称で、Goldschmidt社によりTegocare CG90の名称で、Henkel社によりEmulgate KE3302の名称で販売されている場合によってセトステアリルアルコールとの混合物としてのセトステアリルグルコシド、ならびにまた例えば、SEPPIC社によりMontanov 202の名称で販売されているアラキジルアルコール、ベヘニルアルコールおよびアラキジルグルコシドの混合物の形のアラキジルグルコシドなどである。本発明の1つの特定の実施形態によれば、上で定義したようなアルキルポリグルコシドと対応する脂肪アルコールとの混合物は、例えば、文献WO-A-92/06778に記載されているような自己乳化組成物の形であってよい。

10

【0095】

より特に用いられる他のエマルジョン安定化剤には、イソフタル酸またはスルホイソフタル酸ポリマー、ならびに特にフタル酸エステル/スルホイソフタル酸エステル/グリコールコポリマー、例えば、Eastman Chemical社によりEastman AQ Polymer(AQ35S、AQ38S、AQ55SおよびAQ48 Ultra)の名称で販売されているジエチレングリコール/フタル酸エステル/イソフタル酸エステル/1,4-シクロヘキサジメタノールコポリマー(INCI名:ポリエステル-5)がある。

20

【0096】

それがエマルジョンである場合、このエマルジョンの水相は、既知の方法(Bangham, Standish, およびWatkins, J.Mol.Biol.13, 238頁(1965)、FR2315991およびFR2416008)により調製される非イオン性小胞分散体を含んでいてよい。

【0097】

本発明による組成物は、特に皮膚、唇および/または毛髪を保護および/またはケアするために、および/または皮膚および/または唇をメーキャップするために、多数の処理、特に、皮膚、唇および頭皮を含む毛髪美容処理におけるそれらの適用を見出す。

【0098】

本発明の他の主題は、皮膚、唇、爪、毛髪、まつげ、まゆおよび/または頭皮を処理するための化粧品、特に、ケア製品、日焼け止め製品およびメーキャップ製品の製造のための上で定義した本発明による組成物の使用からなる。

30

【0099】

本発明による化粧用組成物は、例えば、メーキャップ製品として用いることができる。

【0100】

本発明による化粧用組成物は、例えば、ミルク、多少濃厚なクリーム、クリーム-ゲルおよびパスタ剤などの液体から半液体の軟度の顔面および/または身体用のケア製品および/または日焼け止め防護製品として用いることができる。それらは、エアゾール形の場合によって調整することができ、ムースまたは噴霧剤の形であってよい。

40

【0101】

本発明による蒸発性液体ローションの形の本発明による組成物は、加圧装置により微粒子の形で皮膚または毛髪に適用される。本発明による装置は、当業者によく知られており、非エアゾールポンプまたは「霧化器」、噴射剤を含むエアゾール容器およびまた噴射剤として圧縮空気を用いるエアゾールポンプを含む。これらの装置は、特許US4077441およびUS4850517(本明細書の内容の不可欠な部分を構成する)に記載されている。

【0102】

本発明によるエアゾール形に調整された組成物は、一般的に、従来の噴射剤、例えば、ヒドロフルオロ化合物、ジクロロジフルオロメタン、ジフルオロメタン、ジメチルエーテル、イソブタン、n-ブタン、プロパンまたはトリクロロフルオロメタンを含む。それらは

50

、好ましくは、組成物の総重量に対して15重量%~50重量%の範囲の量で存在する。

【0103】

本発明による組成物は、追加の化粧用または皮膚科用活性物質も含んでいてよい。

【0104】

追加の活性物質は、モイスチャライザー、落屑剤、バリア機能を改善するための物質、色素脱失剤、抗酸化剤、皮膚脱収縮剤、抗グリケーション剤、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/またはそれらの分解を防止するための物質、線維芽細胞もしくはケラチノサイトの増殖および/またはケラチノサイトの分化を刺激するための物質、角質包(horny envelope)の成熟を促進するための物質、NO合成阻害剤、末梢ベンゾジアゼピン受容体(PBR)拮抗剤、皮脂腺の活性を増大させるための物質、細胞のエネルギー代謝を刺激するための物質、緊張化剤(tensioning agents)、脂肪再構築剤(lipo-restructuring agents)、減量剤、皮膚毛細血管循環を促進するための物質、沈静剤および/または抗刺激剤、皮脂調節剤または抗脂漏剤、収斂剤、瘢痕化剤、抗炎症剤および抗にきび剤から特に選択することができる。

10

【0105】

当業者は、皮膚、毛髪、まつげ、まゆおよび爪に対する所望の効果との関連で前記活性物質を選択するであろう。

【0106】

老化した皮膚をケアし、かつ/またはメーキャップするために、当業者は、好ましくは、モイスチャライザー、落屑剤、バリア機能を改善するための物質、色素脱失剤、抗酸化剤、皮膚脱収縮剤、抗グリケーション剤、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/またはそれらの分解を防止するための物質、線維芽細胞もしくはケラチノサイトの増殖および/またはケラチノサイトの分化を刺激するための物質、角質包の成熟を促進するための物質、NO合成阻害剤、末梢ベンゾジアゼピン受容体(PBR)拮抗剤、皮脂腺の活性を増大させるための物質、細胞のエネルギー代謝を刺激するための物質、ならびに眼周囲領域の皮膚微小循環を促進するための物質から選択される少なくとも1つの活性物質を選択するであろう。

20

【0107】

組成物はまた、これらの活性物質の生物学的効果を補充または即時的な視覚的抗老化効果をもたらすことを目的とする皮膚のソフトフォーカス効果を有する充填剤または自然の着色を促進する物質などの少なくとも1つの成分を含んでいてよい。

30

【0108】

油性皮膚をケアし、かつ/またはメーキャップするために、当業者は、好ましくは、落屑剤、皮脂調節剤または抗脂漏剤および収斂剤から選択される少なくとも1つの活性物質を選択するであろう。

【0109】

組成物はまた、これらの活性物質の生物学的効果を補完または即時的な視覚的効果をもたらすための少なくとも1つの追加の成分を含んでいてよく、つや消し剤、ソフトフォーカス効果を有する充填剤、蛍光剤、皮膚の自然にピンクがかった着色を促進する物質および研磨充填剤または剥脱剤を特に挙げることができる。

40

【0110】

1. モイスチャライザーまたは湿潤剤

特に挙げることができるモイスチャライザーまたは湿潤剤は、グリセロールおよびその誘導体、尿素およびその誘導体、特にNational Starchにより販売されているHydrovance(登録商標)、乳酸、ヒアルロン酸、AHAs、BHAs、ピドリル酸ナトリウム、キシリトール、セリン、乳酸ナトリウム、エクトインおよびその誘導体、キトサンおよびその誘導体、コラーゲン、プラントクトン、Sederma社によりMoist 24(登録商標)の名称で販売されているイムペラタ・シリンドラ(Imperata cylindra)のエキス、アクリル酸ホモポリマー、例えば、NOF CorporationからのLipidure-HM(登録商標)、Mibelle-AG-Biochemistryからのβ-グルカン、NestleによりNutraLipids(登録商標)の名称で販売されているトケイソウ油、ア

50

プリコット油、トウモロコシ油および米糠油の混合物、特許出願W002/051828に記載されているようなC-グリコシド誘導体および特に、ChimexによりMexoryl SBB(登録商標)の商品名で販売されている製品のような水/プロピレングリコール混合物(60/40重量%)中30重量%の活性物質を含む溶液の形のC-β-D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、Nestleにより販売されているジャコウバラ油、VinciencceによりAlgualane Zinc(登録商標)の名称で販売されている亜鉛で強化された微小藻類プロフィリジウム・クルエンタム(Prophyridium cruentum)の油、Engelhard Lyon社によりMarine Filling Spheresの名称で販売されている海洋起源のコラーゲンおよびコンドロイチン硫酸のスフィア(アテロコラーゲン)、Engelhard Lyon社により販売されているようなヒアルロン酸スフィア、ならびにアルギニンなどである。

10

【0111】

用いることが好ましいモイスチャライザーは、尿素およびその誘導体、特にNational Starchにより販売されているHydrovance(登録商標)、ヒアルロン酸、AHAs、BHAs、アクリル酸ホモポリマー、例えば、NOF CorporationからのLipidure-HM(登録商標)、Mibelle-AG-Biochemistryからのβ-グルカン、NestleによりNutraLipids(登録商標)の名称で販売されているトケイソウ油、アプリコット油、トウモロコシ油および米糠油の混合物、特許出願W002/051828に記載されているようなC-グリコシド誘導体および特に、ChimexによりMexoryl SBB(登録商標)の商品名で販売されている製品のような水/プロピレングリコール混合物(60/40重量%)中30重量%の活性物質を含む溶液の形のC-β-D-キシロピラノシド-2-ヒドロキシプロパン、Nestleにより販売されているジャコウバラ油、VinciencceによりAlgualane Zinc(登録商標)の名称で販売されている亜鉛で富化された微小藻類プロフィリジウム・クルエンタム(Prophyridium cruentum)の油、Engelhard Lyon社によりMarine Filling Spheresの名称で販売されている海洋起源のコラーゲンおよびコンドロイチン硫酸のスフィア(アテロコラーゲン)、Engelhard Lyon社により販売されているようなヒアルロン酸スフィア、ならびにアルギニンから選択される。

20

【0112】

2. 落屑剤

「落屑剤」という用語は、以下に作用することができるあらゆる化合物を意味する。

- β-ヒドロキシ酸(BHA)、特にサリチル酸およびその誘導体(INCI名としてカプリロイルサリチル酸としても知られている5-n-オクタノイルサリチル酸を含む)、グリコール酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸もしくはマンデル酸などのα-ヒドロキシ酸(AHA)、8-ヘキサデセン-1,16-ジカルボン酸もしくは9-オクタデセン二酸、ゲンチシン酸およびその誘導体、オリゴフコース、ケイ皮酸、エンジュ(Saphora japonica)エキス、レスベラトロール、ならびに特定のジャスモン酸誘導体などの剥脱を促進することにより、落屑に対して直接的に作用するもの、

30

- または落屑もしくは角質デスモソームの分解に関与する酵素、グリコシダーゼ、角質層キモトリプシン酵素(SCCE)もしくは他のプロテアーゼ(トリプシン、キモトリプシン様)に対して作用するもの。アミノスルホン化合物および特に4-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-1-プロパンスルホン酸(HEPES)、2-オキシチアゾリジン-4-カルボン酸(プロシステイン)誘導体、グリシンタイプのα-アミノ酸の誘導体(EP-0852949に記載されているような、またBASFによりTrilon Mの商品名で販売されているメチルグリシン二酢酸ナトリウム)、ハチミツ、0-オクタノイル-6-D-マルトースおよびN-アセチルグルコサミンを挙げることができる。

40

【0113】

本発明による組成物に用いることができる他の落屑剤として、以下のものを挙げることができる。

- オリゴフルクトース、EDTAおよびその誘導体、コンブ属エキス、o-リノレイル-6D-グルコース、(3-ヒドロキシ-2-ペンチルシクロペンチル)酢酸、三酢酸グリセロール、0-オクタニル-6'-D-マルトース、S-カルボキシメチルシステイン、特許EP0796861に記載されているようなサリチル酸エステルのシリカを含む誘導体、特許EP0218200に記載されて

50

いるようなオリゴフコース、5-アシルサリチル酸塩、特許EP0899330におけるようなトランスグルタミナーゼに対する作用を有する活性物質、

- フィクスオプンティア・インディカ(ficus Opuntia indica)の花のエキス(SilabからのExfolactive(登録商標))、
- 8-ヘキサデセン-1,16-二カルボン酸
- グルコースおよびビタミンFのエステル
- それらの混合物。

【0114】

挙げることができる好ましい落屑剤は、5-n-オクタノイルサリチル酸などのβ-ヒドロキシ酸、尿素、グリコール酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、リンゴ酸もしくはマンデル酸、4-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-1-プロパンスルホン酸(HEPES)、エンジュ(Saphora japonica)のエキス、ハチミツ、N-アセチルグルコサミン、メチルグリシン二酢酸ナトリウムならびにその混合物などである。

10

【0115】

さらにより優先的に、5-n-オクタノイルサリチル酸、尿素、4-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン-1-プロパンスルホン酸(HEPES)、エンジュ(Saphora japonica)のエキス、ハチミツ、N-アセチルグルコサミン、メチルグリシン二酢酸ナトリウムならびにその混合物から選択された落屑剤を本発明の組成物に用いる。

【0116】

3. バリア機能を改善するための物質

20

バリア機能を改善するための物質として、アルギニン、SedermaからのVenuceane(登録商標)のようなサーマス・サーモフィルス(Thermus thermophilus)のエキス、Active OrganicsからのActigen Y(登録商標)のようなヤセイヤマノイモ(Dioscorea villosa)の根茎のエキス、プランクトンエキス、例えば、SecmaからのOmega Plankton(登録商標)、酵母エキス、例えば、ColeticaからのRelipidium(登録商標)、SilabからのRecoverine(登録商標)のようなクリの実のエキス、GattefosseからのGatuline Zen(登録商標)のようなヒマラヤスギの芽のエキス、スフィンゴシン、例えば、Degussa社によりPhytosphingosine(登録商標)SLCの名称で販売されているサリチロイルスフィンゴシン、キシリトール、ポリキシリチルグリコシドおよびキシリタンの混合物、例えば、SEPPICからのAquaxyl(登録商標)、ナス科植物のエキス、例えば、ColeticaからのLipidessence(登録商標)、ジャコウバラ油などのω-3不飽和油、ならびにそれらの混合物を特に挙げることができる。

30

【0117】

セラミドもしくはその誘導体、特に、2型(例えばN-オレオイルジヒドロスフィンゴシン)、3型(例えば、INCI名としてのステアロイル-4-ヒドロキシスフィンガニン)および5型(例えば、ヒドロキシパルミトイルスフィンガニンのINCI名を有するN-2-ヒドロキシパルミトイルジヒドロスフィンゴシン)のセラミド、スフィンゴイドに基づく化合物、グリコスフィンゴ脂質、リン脂質、コレステロールおよびその誘導体、フィトステロール、必須脂肪酸、ジアシルグリセロール、4-クロマノンおよびクロモン誘導体、石油ゼリー、ラノリン、シアバター、ココアバター、ラノリンおよびPCA塩も特に挙げることができる。

【0118】

40

バリア機能に対する再構築作用を有する好ましい物質として、サーマス・サーモフィルス(Thermus thermophilus)のエキス、ヤセイヤマノイモ(Dioscorea villosa)の根茎のエキス、酵母エキス、クリの実のエキス、ヒマラヤスギの芽のエキス、アルギニン、特に3および5型のセラミド、ならびにそれらの混合物が挙げられるであろう。

【0119】

好ましくは、セリンもしくはアルギニン、またはその混合物を用いる。

【0120】

4. 色素脱失剤

特に挙げることができる色素脱失剤は、ビタミンCおよびその誘導体ならびに特にビタミンCG、CPおよび3-OエチルビタミンC、アルファおよびベータアルブチン、フェルラ酸、

50

ルシノールおよびその誘導体、コウジ酸、レソルシノールおよびその誘導体、トラネキサム酸およびその誘導体、ゲンチシン酸、ホモゲンチシン酸エステル、ゲンチシン酸またはホモゲンチシン酸メチル、二酸、D-パンテテインスルホン酸カルシウム、リポ酸、エラグ酸、ビタミンB3、リノール酸およびその誘導体、セラミドおよびその同族体、植物誘導体、例えば、カモミール、ウワウルシ(bearberry)、アロエ科(ペラ、フェロックス、バーデンシス)、マルベリーまたはスカルカップ、Gattefosseにより販売されているキウイフルーツ(*Actinidia chinensis*)果汁、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキス、Taiyo Kagaku社によりMolasses Liquidの名称で販売されている糖蜜のエキスのような、黒砂糖(サトウキビ(*Saccharum officinarum*))のエキスなどであり、このリストは尽きることがない。

10

【0121】

ビタミンCおよびその誘導体ならびに特にビタミンCG、CPおよび3-OエチルビタミンC、アルファおよびベータアルブチン、フェルラ酸、コウジ酸、レソルシノールおよびその誘導体、D-パンテテインスルホン酸カルシウム、リポ酸、エラグ酸、ビタミンB3、Gattefosseにより販売されているキウイフルーツ(*Actinidia chinensis*)果汁、ならびにIchimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のようなボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキスを好ましい色素脱失剤として用いる。

【0122】

5. 抗酸化剤

20

トコフェロールおよびそのエステル、特に酢酸トコフェリル、アスコルビン酸およびその誘導体、特にアスコビルリン酸マグネシウムおよびアスコビルグルコシド、フェルラ酸、セリン、エラグ酸、ポリフェノール、タンニン、タンニン酸、エピガロカテキンおよびそれらを含む天然エキス、アントシアニン、ローズマリーエキス、オリーブ葉エキス、例えば、Silab社製のオリーブ葉エキス、緑茶エキス、レスベラトロールおよびその誘導体、エルゴチオネイン、N-アセチルシステイン、褐藻*Pelvetia caniculata*のエキス、例えば、Secmaからの*Pelvetiane*(登録商標)、クロロゲン酸、ビオチン、BHTおよびBHAなどのキレート化剤、N,N'-ビス(3,4,5-トリメトキシベンジル)エチレンジアミンおよびその塩、イデベノン、植物エキス、例えば、Provital社からのPronalen Bioprotect(商標)、補酵素Q10、バイオフィラビノイド、SODs、フィタントリオール、リグナン、メラトニン、ピドリル酸塩、グルタチオン、カプリリルグリコール、フロレチン、Totarol(商標)またはTotarol(トタラ-8,11,13-トリエノールもしくは4b,5,6,7,8,8a,9,10-オクタヒドロ-4b,8,8-トリメチル-1-(1-メチルエチル)-2-フェナントレノール)を含むトタラマキ(*Podocarpus totara*)のエキス、SilabによりHelisun(登録商標)の名称で販売されている製品のようなジャスミンエキス、Engelhard Lyon社からのFlavagrum PEG(登録商標)のようなラウリン酸ヘスペリチン、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のようなボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキス、Cognis社によりLitchiderm LS 9704(登録商標)の名称で販売されているレイシ果皮のエキスのようなレイシのエキス、Draco Natural Products社により販売されている製品のようなザクロ果実(*Punica granatum*)のエキスを特に挙げることができる。

30

40

【0123】

挙げることができる他の抗老化剤は、DHEAおよびその誘導体、ボスウェル酸、ローズマリーエキス、カロテノイド(β -カロテン、ゼアキサンチンおよびルテイン)、システイン酸、銅誘導体およびジャスモン酸などである。

【0124】

特に用いられるであろう好ましい抗酸化剤は、フェルラ酸、セリン、フロレチン、ザクロのエキス、ビオチン、BHTおよびBHAなどのキレート化剤、N,N'-ビス(3,4,5-トリメトキシベンジル)エチレンジアミンおよびその塩、カプリリルグリコール、フロレチン、Totarol(商標)、SilabによりHelisun(登録商標)の名称で販売されている製品のようなジャスミンエキス、Engelhard Lyon社からのFlavagrum PEG(登録商標)のようなラウリン酸ヘスペ

50

リチン、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のようなボタン(*Paonia suffruticosa*)根のエキスなどである。

【0125】

6. 皮膚弛緩または皮膚脱収縮剤

挙げることができる例は、グルコン酸マンガンおよび他の塩、アデノシン、クエン酸アルベリンおよびその塩、リシン、ニオイアイリス(*Iris pallida*)のエキス、ヘキサペプチド(LiopotecからのArgeriline R)またはサポゲニン、例えば、ヤセイヤマイモならびに特許出願EP1484052に記載されているカルボニルアミンなどである。挙げることができるサポゲニンの例は、特許出願W002/47650に記載されているもの、特にヤセイヤマイモ、ナガイモ(*Dioscorea opposita*)から特に抽出されるジオスゲニンあるいは1つもしくは複数のサポゲニンを天然で含むまたは処理後に含むエキス(ヘコゲニンおよびチゴゲニンを含むヤセイヤマノイモ根茎、アガーベ葉、ユリ科植物のエキスならびにより詳細にはスミラゲニンおよびサルサポゲニンを含むユッカまたはスミラックス、あるいはサルサパリラ)またはActives Oranics社からのActigen Y、あるいはショウガなどである。

10

【0126】

DMAE(MEAジメチル)、シーフェンネル、ハンニチバナ、ムギワラギク、アニス果実、パラクレスのエキス、およびセンニチモドキ(*Acmella oleracea*)のエキス、例えば、GattefosseからのGatuline(登録商標)も挙げることができる。

【0127】

挙げることができる好ましい皮膚弛緩剤は、アデノシン、グルコン酸マンガン、ヤセイヤマノイモ、シーフェンネル、グリシンおよびアルベリンなどである。

20

【0128】

7. 抗グリケーション剤

「抗グリケーション剤」という用語は、皮膚タンパク質、特にコラーゲンなどの皮膚タンパク質のグリケーションを予防および/または減少させる化合物を意味する。

【0129】

特に挙げることができる抗グリケーション剤は、ブルーベリー(*Vaccinium angustifolium*)またはビルブルーベリー(*Vaccinium myrtillus*)のエキスなどのツツジ科の植物のエキス、例えば、Cosmetochem社によりBlueberry Herbasol Extract PGという名称で販売されている製品、エルゴチオネインおよびその誘導体、レスベラトロールおよび3,3',5,5'-テトラヒドロキシシスチルベンなどのヒドロキシシスチルベンおよびその誘導体(これらの抗グリケーション剤はそれぞれ特許出願FR2802425、FR2810548、FR2796278およびFR2802420に記載されている)、ジヒドロキシシスチルベンおよびその誘導体、Solabia社によりAmadorine(登録商標)の名称で販売されている製品のようなアルギニンおよびリシンのポリペプチド、カルシニン塩酸塩(Alistin(登録商標)の名称でExsymolにより販売されている)、ヒマワリ(*Helianthus annuus*)のエキス、例えば、SilabからのAntiglyskin(登録商標)、Givaudan社によりVin blanc deshydrate 2Fの名称で販売されているマルトデキストリン担体上の粉末状白ワインのエキスなどのワインエキス、チオクト酸(または α -リポ酸)、ウワウルシおよびマリングリコーゲンのエキスの混合物、例えば、Laboratoires SerobiologiquesからのAglycal LS 8777(登録商標)、ならびに紅茶のエキス、例えば、SedermaからのKombuchka(登録商標)、ならびにそれらの混合物などである。

30

40

【0130】

挙げることができる好ましい抗グリケーション剤は、ブルーベリー(ビルブルーベリー(*Vaccinium myrtillus*))および紅茶のエキスなどである。

【0131】

8. 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/またはそれらの分解を防止するための物質

皮膚巨大分子を刺激またはそれらの分解を予防するための活性物質のうち、以下に作用するものを挙げることができる。

50

- ツボクサ(*Centella asiatica*)のエキス、アシアチコシドおよびその誘導体、アスכולビン酸もしくはビタミンCおよびその誘導体、Sederma社により販売されているイアミン、バイオペプチドCLまたはパルミトイルオリゴペプチドなどの合成ペプチド、Coletica社によりPhytokine(商標登録)の商品名で販売されているダイズ加水分解物などの植物から抽出されるペプチド、SilabからのNutriptide(登録商標)などのコメペプチド、Exsymolにより販売されているAlgisium C(登録商標)のようなマヌロン酸メチルシラノール、オーキシシンおよびリグナンなどの植物ホルモン、葉酸、ならびにSilabによりVitanol(登録商標)の名称で販売されている製品のようなムラサキウマゴヤシ(*Medicago sativa*)(アルファルファ)のエキス、Solabia社によりNuteline C(登録商標)の名称で販売されている製品のようなヘーゼルナッツのペプチドエキス、ならびにアルギニンなどの、コラーゲン合成に作用するもの、

10

- あるいは、コラーゲンの分解の阻害に作用するもの、特により詳細にはMMP 1、2、3および9などのメタロプロテアーゼ(MMP)の阻害に作用する物質。レチノイドおよび誘導体、SilabからのVitanol(登録商標)のようなムラサキウマゴヤシ(*Medicago sativa*)のエキス、Atrium BiotechnologiesによりLanablue(登録商標)の名称で販売されているアフアニゾメノン・フロサクエ(*Aphanizomenon flosaquae*)(藍藻綱)のエキス、オリゴペプチドおよびリポペプチド、リポアミド、Coletica社によりCollalift(登録商標)の商品名で販売されている麦芽エキス、ブルーベリーまたはローズマリーエキス、リコペン、イソフラボン、その誘導体またはそれらを含む植物エキス、特に、ダイズ(例えば、Ichimaru Pharco社によりFlavosterone SB(登録商標)の商品名で販売されている)の、ムラサキツメグサの、アマのまたはカッコンのエキス、Cognis社によりLitchiderm LS 9704(登録商標)の名称で販売されているレイシ果皮のエキスなどのレイシのエキス、SEPPICによりSepilift D PHP(登録商標)の名称で販売されているジパルミトイルヒドロキシプロリン、カルケージャ(*Baccharis genistelloides*)またはSilabにより販売されているBaccharine、CognisからのArganyl LS 9781(登録商標)のようなワサビノキ属のエキス、シソ科(Flacksman社からのヤクヨウサルビア)からのFR-A-2812544に記載されているセージエキス、ロードデンドロンのエキス、ブルーベリーエキス、ならびにFR-A-2814950に記載されているようなビルブルーベリー(*Vaccinium myrtillus*)のエキスを挙げるができる。

20

- あるいは、レチノールおよび誘導体、特にパルミチン酸レチニル、LSN社によりCytovitin(登録商標)の商品名で販売されているサッカロミセス・セレビシエ(*Saccharomyces cerevisiae*)のエキス、ならびにSecma社によりKelpadelie(登録商標)の商品名で販売されている藻類ジャイアントケルプ(*Macrocystis pyrifera*)のエキス、Solabia社によりNuteline C(登録商標)の商品名で販売されている製品のようなヘーゼルナッツのペプチドエキスなどの、エラスチンファミリー(エラスチンおよびフィブリリン)に属する分子の合成に作用するもの、

30

- あるいは、LSN社によりParelastyl(登録商標)の商品名で販売されているエンドウ(*Pisum sativum*)の種子のペプチドエキス、ヘパリノイド、ならびにN-[N-アセチル,N'-(3-トリフルオロメチル)フェニルバリル]グリシンとしても知られている{2-[アセチル(3-トリフルオロメチル)フェニル)アミノ]-3-メチルブチリルアミノ}酢酸、またはN-アセチル-N-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]バリルグリシンもしくはアセチルトリフルオロメチルフェニルバリルグリシン、またはC₁~C₆アルコールとのそのエステルなどの特許出願WO 01/94381に記載されているN-アシルアミノ酸化合物、PentapharmからのColhibin(登録商標)のようなコメペプチドのエキス、またはRonaからのEmbllica(登録商標)のようなミナミコミカンソウ(*Phyllanthus emblica*)のエキスなどの、エラスチンの分解の阻害に作用するもの、

40

- あるいは、Brooks社によりBiomin Yoghurt(登録商標)の商品名で販売されているラクトバチルス・ブルガリス(*Lactobacillus vulgaris*)による乳汁の発酵の産物、Alban Muller社によりHSP3(登録商標)の商品名で販売されている褐藻類パディナ・パボニカ(*Padina pavonica*)のエキス、特にSilab社からFirmalift(登録商標)の商品名で、またはLSN社からCytovitin(登録商標)の商品名で入手可能なサッカロミセス・セレビシエ(*Saccharomyces*

50

s cerevisiae)のエキス、SecmaからのLaminaine(登録商標)のようなラミナリア・オクロロイカ(Laminaria ochroleuca)のエキス、Lucas Meyerからのママク(Mamaku)のエッセンス、ならびにカラシナのエキス(SilabからのOdraline(登録商標))などの、グリコサミノグリカンの合成に作用するもの、

- あるいは、Seporga社によりGP4G(登録商標)の商品名で販売されている動物プランクトンサリナ(Salina)のエキス、特にAlban Muller社からDrieline(登録商標)の商品名で入手可能な酵母エキス、ならびにSederma社によりMatrixyl(登録商標)の商品名で販売されているパルミトイルペンタペプチドなどの、フィブロネクチンの合成に作用するもの。

【0132】

フィラグリンおよびケラチンなどの表皮巨大分子を刺激するために活性物質のうち、Si lab社によりStructurine(登録商標)の商品名で販売されているルピナスのエキス、Gattefosse社によりGatuline(登録商標)RCの商品名で販売されているオウシュウブナ(Fagus sylvatica)の新芽のエキス、ならびにSeporga社によりGP4G(登録商標)の商品名で販売されている動物プランクトンサリナ(Salina)のエキス、Procyteからの銅トリペプチド、Laboratoires Serobiologiques社によりFilladyn LS 9397(登録商標)の商品名で販売されている製品のようなバンバラビーン(Voandzeia subterranea)のペプチドエキスを特に挙げることができる。

【0133】

好ましくは、グリコサミノグリカンの合成を刺激する物質、エラスチンの分解を阻害する物質、フィブロネクチン合成を刺激する物質、表皮巨大分子の合成を刺激する物質、およびその混合物から選択される、皮膚および/または表皮巨大分子の合成を刺激し、かつ/またはそれらの分解を予防する活性物質を用いることが好ましい。

【0134】

さらに優先的に、褐藻類パディナ・パボニカ(Padina pavonica)のエキス、サッカロミセス・セレビシエ(Saccharomyces cerevisiae)のエキス、ラミナリア・オクロロイカ(Laminaria ochroleuca)のエキス、ママク(Mamaku)のエッセンスおよびカラシナのエキスならびにその混合物から選択されるグリコサミノグリカンの合成を刺激する活性物質をさらに優先的に用いる。

【0135】

皮膚および/または表皮巨大分子の合成を刺激し、かつ/またはそれらの分解を予防する好ましい活性物質として、以下のものを挙げることができる。

Sederma社により販売されているイアミン、バイオペプチドCLまたはパルミトイルオリゴペプチドなどの合成ペプチド、Coletica社によりPhytokine(商標登録)の商品名で販売されているダイズ加水分解物などの植物から抽出されるペプチド、SilabからのNutripeptide(登録商標)などのコメペプチド、Exsymolにより販売されているAlgisium C(登録商標)のようなマヌロン酸メチルシラノール、葉酸、SilabによりVitanol(登録商標)の名称で販売されている製品のようなムラサキウマゴヤシ(Medicago sativa)(アルファルファ)のエキス、Solabia社によりNuteline C(登録商標)の名称で販売されている製品のようなヘーゼルナッツのペプチドエキス、アルギニン、Atrium BiotechnologiesによりLanablue(登録商標)の名称で販売されているアフアニゾメノン・フロサクエ(Aphanizomenon flosaquee)(藍藻綱)のエキス、Coletica社によりCollalift(登録商標)の商品名で販売されている麦芽エキス、リコペン、レイシのエキス、CognisからのArganyl LS 9781(登録商標)のようなワサビノキ属のエキス、特許出願FR-A-2814950に記載されているようなビルブルーベリー(Vaccinium myrtillus)のエキス、レチノールおよびその誘導体、特にパルミチン酸レチニル、LSN社によりCytovitin(登録商標)の商品名で販売されているサッカロミセス・セレビシエ(Saccharomyces cerevisiae)のエキス、Solabia社によりNuteline C(登録商標)の商品名で販売されている製品のようなヘーゼルナッツのペプチドエキス、N-[N-アセチル,N'-(3-トリフルオロメチル)フェニルバリル]グリシンとしても知られている{2-[アセチル(3-トリフルオロメチル)フェニル)アミノ]-3-メチルブチルアミノ}酢酸、またはN-アセチル-N-[3-(トリフルオロメチル)フェニル]バリルグリシンもしくはアセチルトリフ

10

20

30

40

50

ルオロメチルフェニルバリルグリシン、またはC₁~C₆アルコールとのそのエステル、PentapharmからのColhibin(登録商標)のようなコメペプチドのエキス、またはRonaからのEmbl ica(登録商標)のようなミナミコミカンソウ(*Phyllanthus emblica*)のエキス、Alban Muller社によりHSP3(登録商標)の商品名で販売されている褐藻類パディナ・パボニカ(*Padina pavonica*)のエキス、特にSilab社からFirmalift(登録商標)の商品名で、またはLSN社からCytovitin(登録商標)の商品名で入手可能なサッカロミセス・セレビスエ(*Saccharomyces cerevisiae*)のエキス、SecmaからのLaminaine(登録商標)のようなラミナリア・オクロロイカ(*Laminaria ochroleuca*)のエキス、Lucas Meyerからのママク(Mamaku)のエッセンス、Silab社によりStructurine(登録商標)の商品名で販売されているルピナスのエキス、Gattefosse社によりGatuline(登録商標)RCの商品名で販売されているオウシュウブナ(*Fagus sylvatica*)の新芽のエキス。

10

【0136】

9.線維芽細胞もしくはケラチノサイトの増殖および/またはケラチノサイトの分化を刺激するための物質

本発明による組成物に用いることができる線維芽細胞の増殖を刺激するための物質は、例えば、特にダイズから抽出される植物タンパク質もしくはポリペプチド(例えば、LSN社によりEleseryl SH-VEG 8(登録商標)の名称で販売されている、またはSilab社によりRaffermine(登録商標)の商品名で販売されているダイズエキス)、SilabからのRidulisse(登録商標)のような加水分解ダイズタンパク質のエキス、ならびにジベレリンおよびサイトカイニンなどの植物ホルモン、Solabia社によりNuteline C(登録商標)の名称で販売されて

20

【0137】

好ましくは、ケラチノサイトの増殖および/または分化を促進する物質を用いる。

【0138】

本発明による組成物に用いることができるケラチノサイトの増殖を刺激するための物質は、特に、アデノシン、あじさい(*Hydrangea macrophylla*)の葉のエキスであるフロログルシノール、例えば、Ichimaru PharcosからのAmacha Liquid E(登録商標)、CLRからのStimoderm(登録商標)のような酵母エキス、SedermaからのCapislow(登録商標)のようなラレア・ディバリカタ(*Larrea divaricata*)のエキス、VinciencceからのXyleine(登録商標)のようなパパヤ、オリーブ葉およびレモンのエキスの混合物、あじさい(*Hydrangea macrophylla*)の葉のエキス、例えば、Ichimaru PharcosからのAmacha Liquid E(登録商標)、レチノールおよびパルミチン酸レチニルを含むそのエステル、フロログルシノール、Gattefosseにより販売されているナッツケーキ(nut cake)エキスならびにSedermaにより販売されているDermolectine(登録商標)のようなジャガイモ(*Solanum tuberosum*)のエキスを含む。

30

【0139】

ケラチノサイトの分化を刺激するための物質には、例えば、カルシウムなどの鉱物、シーフェネル、Silab社によりStructurine(登録商標)の商品名で販売されているルピナスのペプチドエキス、Seporga社によりPhytocohesine(登録商標)の商品名で販売されている製品のような、ベータ-シトステリル硫酸ナトリウム、ならびにSolabia社によりPhytovityl(登録商標)の商品名で販売されている製品のような、トウモロコシの水溶性エキス、Laboratoires Serobiologiques社によりFilladyn LS 9397(登録商標)の商品名で販売されている製品のようなバンバラビーン(*Voandzeia subterranea*)のペプチドエキス、およびセコイソラリシレジノールなどのリグナン、ならびにレチノールおよびパルミチン酸レチニルを含むそのエステルがある。

40

【0140】

ケラチノサイトの増殖および/または分化を刺激するための物質として、エストラジオールおよび同族体などのエストロゲン、サイトカインも挙げることができる。

【0141】

線維芽細胞もしくはケラチノサイトの増殖および/またはケラチノサイトの分化を刺激

50

するための好ましい活性物質として、特にダイズから抽出される植物タンパク質もしくはポリペプチド(例えば、LSN社によりEleseryl SH-VEG 8(登録商標)の名称で販売されている、またはSilab社によりRaffermine(登録商標)の商品名で販売されているダイズエキス)、SilabからのRidulisse(登録商標)のような加水分解ダイズタンパク質のエキス、Solabia社によりNuteline C(登録商標)の名称で販売されている製品のようなヘーゼルナッツのペプチドエキス、アデノシン、フロログルシノール、CLRからのStimoderm(登録商標)のような酵母エキス、Silab社によりStructurine(登録商標)の商品名で販売されている製品のようなルピナスのペプチドエキス、Solabia社によりPhytovityl(登録商標)の商品名で販売されている製品のような、水溶性トウモロコシエキス、Laboratoires Serobiologiques社によりFilladyn LS 9397(登録商標)の商品名で販売されている製品のようなバンバラビーン(*Voandzeia subterranea*)のペプチドエキス、レチノールおよびパルミチン酸レチニルを含むそのエステルが挙げられる。

10

【0142】

10.角質包の成熟を促進するための物質

年齢とともに損なわれた状態になる角質包の成熟に関与し、トランスグルタミナーゼ活性の低下を引き起こす物質は、本発明の組成物に用いることができる。挙げることができる例は、尿素およびその誘導体および特にNational StarchからのHydrovance(登録商標)ならびにL'Orealの特許出願FR2877220(未公開)に言及されている他の活性物質などである。

【0143】

11.NO合成阻害剤

NO合成に対して阻害作用を有する物質は、OPCs(プロシアニドール(procyanidol)オリゴマー)、特にEuromed社により「Leucocyanidines de raisins extra」の名称で、またはIndena社によりLeucoselect(登録商標)の名称で、または最後にHansen社により「Extrait de marc de raisin」の名称で販売されているブドウ種(*Vitis vinifera*)の植物エキス、好ましくはオリーブの木の葉から得られ、特にVinyals社により乾燥エキスの形で、またはBiologia & Technologia社によりEurol(登録商標)BTの商品名で販売されているオリーブ種(*Olea europaea*)の植物エキス、およびイチョウ種(*Ginkgo biloba*)の植物エキス、好ましくは、Beaufour社により「Ginkgo biloba extrait standard」の商品名で販売されているこの植物の乾燥水性エキス、ならびにそれらの混合物から選択することができる。

30

【0144】

12.末梢ベンゾジアゼピン受容体(PBR)拮抗剤

例えば、1-(2-クロロフェニル)-N-(1-メチルプロピル)-3-イソキノリンカルボキサミド、特許出願W003/030937およびW003/068753に記載されている化合物、文献W000/44384に記載されているような一般式(VII)のピリダジノ[4,5-b]インドール-1-アセトアミド誘導体を挙げることができる。

【0145】

13.皮脂腺の活性を増大させるための物質

例えば、デヒドロジャスモン酸メチル、ヘコゲニン、ヘジオンおよび0-リノレイル-6D-グルコース、ならびにそれらの混合物を挙げることができる。

40

【0146】

14.細胞のエネルギー代謝を刺激するための物質

細胞のエネルギー代謝を刺激するための活性物質は、例えば、BiochimieからのPhosphovital(登録商標)のようなサッカロミセス・セレビシエ(*Saccharomyces cerevisiae*)のエキス、ピロリドンカルボン酸のナトリウム、マンガン、亜鉛およびマグネシウム塩の混合物、例えば、SolabiaからのPhysiogenyl(登録商標)、SEPPICからのSepitonic M3(登録商標)のような、グルコン酸亜鉛、銅およびマグネシウムの混合物ならびにそれらの混合物、Mibelle AG Biochemistry社により販売されている製品のような、サッカロミセス・セレビシエ(*Saccharomyces cerevisiae*)由来のβ-グルカンから選択することができる。

50

【0147】

15. 緊張化剤

本発明により用いることができる「緊張化剤」という用語は、緊張化効果を有する可能性がある、すなわち、皮膚を緊張した状態にすることができる化合物を意味する。

【0148】

本発明によれば、「緊張化剤」という用語は、一般的に、25℃～50℃の範囲の温度で水中7重量%の濃度で、または均一な外観の媒体が形成される最大濃度で水中に溶けるまたは分散することができ、下記の試験において水中7%のこの濃度またはこの最大濃度で15%を超える収縮をもたらすポリマーを意味する。

【0149】

均一な外観の媒体が形成される最大濃度は、±10%以内、また好ましくは±5%以内で決定される。

【0150】

「均一な外観の媒体」という表現は、肉眼で見える凝集体を含まない媒体を意味する。

【0151】

前記最大濃度の決定のために、25℃～50℃の範囲の温度で解膠攪拌しながら緊張化剤を徐々に水に加え、次いで混合物を1時間攪拌する。次いでそのように調製した混合物を24時間後に検査して、それが均一な外観のものであるかどうか(肉眼で見える凝集体の不存在)を確認する。

【0152】

緊張化効果は、in vitro収縮試験により特徴づけることができる。

【0153】

7重量%の濃度または上で定義した最大濃度の水中緊張化剤の均一混合物をあらかじめ上述のように調製する。

【0154】

30 μlの均一な混合物を、20MPaの弾性率および100 μmの厚さを有するエラストマーの矩形サンプル(10×40mm、したがって10mmの初期幅 L_0 を有する)上にのせる。

【0155】

22±3℃および40±10%の相対湿度RHで3時間乾燥した後、エラストマーサンプルは、加えた緊張化剤によって及ぼされる引張力により収縮した幅(L_{3h} と示す)を有する。

【0156】

次に前記ポリマーの緊張化効果(TE)を以下のように定量化する。

$$\text{「TE」} = (L_0 - L_{3h} / L_0) \times 100\%$$

幅 L_0 =初期幅10mmおよび

L_{3h} =3時間の乾燥後の幅

【0157】

緊張化剤は、
植物または動物タンパク質およびその加水分解物、
天然由来の多糖、
混合シリケート、
無機充填剤のコロイド粒子、
合成ポリマー、
およびそれらの混合物
から選択することができる。

【0158】

当業者は、上に示した化学的カテゴリーから、下記のような緊張化試験に対応する物質をどのようにして選択するかを知っているであろう。

【0159】

特に以下のものを挙げることができる。

(a)特にトウモロコシ、ライムギ、コムギ、ソバ、ゴマ、スペルトコムギ、エンドウ、

10

20

30

40

50

インゲンマメ、レンズマメ、ダイズおよびルピナスの植物タンパク質およびタンパク質加水分解物、

(b)天然由来の多糖、特に(a)例えば、(i)特にコメ、トウモロコシ、ジャガイモ、キャッサバ、エンドウ、コムギ、オートムギ等由来のデンプンの形の、または(ii)有利にはゲル微小粒子の水性分散体としてのカラゲーニン、アルギン酸塩、寒天、ジェラン、セルロースポリマーおよびペクチンの形のポリホロシド、ならびに(b)シェラック樹脂、サンダラックゴム、ダンマー樹脂、エレミゴム、コパル樹脂、セルロース誘導体およびそれらの混合物からなるラテックス、

(c)混合シリケート、特にフィロシリケートおよび特にラポナイト(Laponites)、

(d)0.1~100nm、好ましくは3~30nmの数平均直径を有し、例えば、シリカ、シリカ-アルミナ複合体、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛および二酸化チタンから選択される無機充填剤のコロイド粒子。本発明による組成物に用いることができるシリカ-アルミナ複合体コロイド粒子として、挙げることができる例は、Grace社によりLudox AM、Ludox AM-X 6021、Ludox HASおよびLudox TMAの名称で販売されているものなどである。

(e)ポリウレタンラテックスまたはアクリル-ケイ素ラテックス、特に特許出願EP-1038519に記載されているもの、プロピルチオ(ポリアクリル酸メチル)、プロピルチオ(ポリメタクリル酸メチル)およびプロピルチオ(ポリメタクリル酸)をグラフトしたポリジメチルシロキサン、あるいはプロピルチオ(ポリメタクリル酸イソブチル)およびプロピルチオ(ポリメタクリル酸)をグラフトしたポリジメチルシロキサンなどの合成ポリマー。そのようなグラフトシリコンポリマーは、特に3M社によりVS 80、VS 70およびL021の商品名で販売されている。

【0160】

緊張化剤は、本発明による所望の生物学的効果を得るために有効である量で組成物中に存在するものとする。

【0161】

例として、緊張化剤は、組成物の総重量に対して0.01重量%~30重量%の活性物質、また好ましくは1重量%~30重量%の活性物質の範囲の含量で本発明による組成物に含まれていてよい。

【0162】

「活性物質」という用語は、緊張化剤が溶解され得る、または例えば、コロイド粒子の分散体の場合にはその商業的形態で分散され得る媒体を除外することを意図する。

【0163】

特に緊張化剤の効果を補完し、かつ/または増すために、インテグリンの発現を増大させる物質などの機械的受容器の発現を増大させる物質を用いることも可能である。

【0164】

挙げることができる例は、SilabによりCoheliss(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ライムギ種子のエキスである。

【0165】

16. 脂肪再構築剤

本発明によれば、「脂肪再構築剤」という用語は、脂質生成を刺激し、脂肪細胞の分化を促進することができ、それにより、「皮膚脂肪の消耗」としても知られている、組織を支える皮膚に含まれる脂肪の消耗を予防または遅くすることを可能にする物質を意味する。

【0166】

「皮膚脂肪」という用語は、顔面皮膚が載り、成形される容積を形成する脂肪細胞のネットワークを意味する。

【0167】

これらの物質は、特に頬および眼周囲の皮膚密度の損失および/または皮膚脂肪の消耗を減少させ、かつ/または顔面容積の崩壊および/またはへこみ、特に頬および眼周囲の皮

10

20

30

40

50

膚の堅さおよび/またはその維持の喪失を予防し、かつ/または顔面および/または頸部、特に頬、顔面の卵形部(oval)および眼周囲の皮膚の下にある容積を改善し、かつ/または特に頬、顔面の卵形部(oval)および眼周囲の皮膚の密度、弾性および維持を改善し、かつ/または顔面の特徴、特に顔面の卵形部(oval)を再建することを目的とする。

【0168】

特に挙げることができる脂肪再構築剤の例は、SedermaによりKombuchka(登録商標)の名称で販売されている発酵紅茶のエキスの紅茶のエキス、およびSilabによりPulpactyl(登録商標)の名称で販売されている製品のような、サザンウッド(*Artemisia abrotanum*)のエキスなどである。

【0169】

17. 減量剤

特に挙げることができる減量(脂肪分解)剤は、テオフォフィリンおよびその誘導体、テオブロミン、アセフィリン、アミノフィリン、クロロエチルテオフィリン、ジプロフィリン、ジニプロフィリン、エタミフィリンおよびその誘導体、エトフィリンならびにプロキシフィリン、茶、コーヒー、ガラナ、マテ、コーラノキ(*Cola nitida*)のエキスおよび特に8%~10%のカフェインを含むガラナ果実(*Paulina sorbilis*)の乾燥エキス、ガーデンアイビー(*Hedera helix*)、アルニカ(*Arnica Montana L*)、ローズマリー(*Rosmarinus officinalis N*)、マリーゴールド(*Calendula officinalis*)、セージ(*Salvia officinalis L*)、ヤクヨウニンジン(*Panax ginseng*)、セントジョンズワート(*Hypericum perforatum*)、ブッチャーズブルーム(*Ruscus aculeatus L*)、セイヨウナツユキソウ(*Filipendula ulmaria L*)、ネコノヒゲ(*Orthosiphon stamincus Benth*)、カバノキ(*Betula alba*)、セクロビアおよびアルガンツリーのエキス、イチヨウ葉のエキス、スギナのエキス、エスシンのエキス、カンズーのエキス、クリサンテルム・インジクム(*Chrysanthellum indicum*)のエキス、ジオスゲニンに富むヤマノイモ植物のエキスまたは純ジオスゲニンまたはヘコゲニンおよびその誘導体、パロタのエキス、グイオア属(*Guioa*)、シノブ属(*Davallia*)、テルミナリア属(*Terminalia*)、サガリバナ属(*Barringtonia*)、ウラジロエノキ属(*Trema*)またはアンチロビア属(*Antirobia*)のエキス、ダイダイ種子のエキス、SolabiaによりCaobromine(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ココアマメ(*Theobroma cacao*)のさやのエキスなどである。

【0170】

18. 皮膚微小循環を促進するための物質

皮膚微小循環に作用する活性物質は、顔の肌の色のくすみを予防し、かつ/または眼周囲の領域の外観を改善、特に眼周囲のくまを減少させるために用いることができる。それは、例えば、海岸松樹皮のエキス、例えば、BiolandesからのPycnogenol(登録商標)、グルコン酸マンガン(SEPPICからのGivobio GMn(登録商標))、IndenaからのVisnadineのような、アンミ(*Ammi visnaga*)のエキス、ルピナスのエキス(SilanからのEclaline(登録商標))、Laboratoires CarileneからのEpaline 100のような、パルミチン酸による加水分解コムギ/パルミチン酸のタンパク質カップリング、ダイダイの花のエキス(SilabからのRemoduline(登録商標))、ビタミンPおよびその誘導体、例えば、Sephital社によりPermethol(登録商標)の名称で販売されているメチル-4エスキュレトールモノエタン酸ナトリウム(methyl-4 esculetol sodium monoethanoate)、ナギイカダ属、カイヨウトチノキ、セイヨウキズタ、ヤクヨウニンジンおよびシナガワハギのエキス、カフェイン、ニコチンおよびその誘導体、リシンおよびその誘導体、例えば、SolabiaからのAsparlyne(登録商標)、SedermaからのKombuchkaのような、紅茶のエキス、ルチン塩、Codifにより販売されている製品のような、藻類サンゴモ(*Corallina officinalis*)のエキス、ならびにそれらの混合物から選択することができる。

【0171】

皮膚微小循環を促進するための好ましい物質として、カフェイン、ダイダイの花のエキス、紅茶のエキス、ルチン塩および藻類サンゴモ(*Corallina officinalis*)のエキ스가挙げられる。

【0172】

19. 沈静剤または抗刺激剤

「沈静剤」という用語は、皮膚の刺痛、痒みまたは緊張の感覚を低減することができる化合物を意味する。

【0173】

本発明による組成物に用いることができる沈静剤として、プロシアニドールオリゴマー、ビタミンE、C、B5およびB3、カフェインおよびその誘導体、五員環トリテルペンおよびそれらを含む植物エキス、 β -グルシルレチン酸およびその塩または誘導体(グルシルレチン酸ステアリル、3-ステアロイルオキシグルシルレチン酸もしくはグルシルレチン酸モノグルクロニド)ならびにまたそれらを含む植物(例えば、スペインカンゾウ(*Glycyrrhiza glabra*))、オレアノール酸およびその塩、ウルソール酸およびその塩、ボスウェル酸およびその塩、ベツリン酸およびその塩、ボタン(*Paeonia suffruticosa*)および/またはシャクヤク(*Paeonia lactiflora*)のエキス、カラフトコンブ(*Laminaria saccharina*)のエキス、ツボクサ(*Centella asiatica*)のエキス、キャノーラ油、ビスボロール、ビタミンEおよびCのリンジエステル、例えば、SEPPICからのSepivital EPC(登録商標)、カモミールエキス、アラントイン、ジャコウバラ油などの ω -3不飽和油、クロスグリ油、エクヒウム油、魚油またはビューティーリーブ油、プランクトンエキス、カプリロイルグリシン、SEPPIC社によりSeppicalm VG(登録商標)の名称で販売されている製品のような、スイレン花エキスとパルミトイルプロリンとの混合物、ボスウェリア・セラータ(*Boswellia serrata*)のエキス、TRI-K Industries社によりCehami PF(登録商標)の名称で販売されている製品のような、センチペーダ・カニングハミ(*Centipeda cunninghami*)のエキス、ひまわり種子のエキス、特にSilabからのHelioxine(登録商標)、アマ(*Linum usitatissimum*)種子のエキス、例えば、SilabからのSensiline(登録商標)、トコトリエノール、ピペロナール、Fy token Products社によりCanadian Willowherb Extractの名称で販売されている製品のような、ヤナギラン(*Epilobium angustifolium*)のエキス、アロ・エベラ(*Aloe vera*)、フィトステロール、ヤグルマギク水、ローズウォーター、ミント、特にミント葉のエキス、例えば、SilabからのCalmiskin(登録商標)、アニシード誘導体、糸状菌、例えば、特許EP761204に記載され、ChimexによりMexoryl SBG(登録商標)の名称で販売されているビトレシラ・フィリフォルミス(*Vitreoscilla filiformis*)、バラ花卉のエキス、例えば、Cosmetochem社からのRose Flower Herbasol(登録商標)エキス、シアバター、シアバターおよびアルガン油の超臨界CO₂により得られる大麦種子のワックス状画分の混合物、例えば、PentapharmからのStimu-tex AS(登録商標)、特にストロンチウムの、アルカリ土類金属塩、Atrium Biotechnologies社によりAbyssine(登録商標)の名称で販売されているアルテロモナス(*Alteromonas*)の発酵エキス、Celestin、Chomel、Grande-Grille、Hopital、LucasおよびParc水源に源を発する水のようなビシー盆地(Vichy basin)からの湧水、ならびに好ましくはLucas水源からの水、Cognis社によりEperuline(登録商標)の名称で販売されている製品のような、フラバツリー(*Eperua falcata*)樹皮のエキス、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキス、ならびにそれらの混合物を挙げることができる。

【0174】

本発明による好ましい沈静剤として、以下のものを使用するものとする。

β -グルシルレチン酸およびその塩または誘導体(グルシルレチン酸ステアリル、3-ステアロイルオキシグルシルレチン酸もしくはグルシルレチン酸モノグルクロニド)ならびにまたそれらを含む植物(例えば、スペインカンゾウ(*Glycyrrhiza glabra*))、ウルソール酸およびその塩、ツボクサ(*Centella asiatica*)のエキス、キャノーラ油、ビスボロール、カモミールエキス、アラントイン、SEPPIC社によりSeppicalm VG(登録商標)の名称で販売されている製品のような、スイレン花エキスとパルミトイルプロリンとの混合物、アロ・エベラ(*Aloe vera*)、ローズウォーター、ミント、特にSilabからのCalmiskin(登録商標)のようなミント葉のエキス、特許EP761204に記載され、ChimexによりMexoryl SBG(登録商標)の名称で販売されているビトレシラ・フィリフォルミス(*Vitreoscilla filiformis*)な

どの糸状菌、Cosmetochem社からのRose Flower Herbasol(登録商標)エキスなどのバラ花弁のエキス、シアバター、Atrium Biotechnologies社によりAbyssine(登録商標)の名称で販売されているアルテロモナス(*Alteromonas*)の発酵エキス、Celestin、Chomel、Grande-Grille、Hopital、LucasおよびParc水源に源を発する水のようなビシー盆地(Vichy basin)からの湧水、ならびに好ましくはLucas水源からの水、Cognis社によりEperuline(登録商標)の名称で販売されている製品のような、フラバツリー(*Eperua falcate*)樹皮のエキス、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキス、ならびにそれらの混合物。

【0175】

20. 皮脂調節または抗脂漏剤

10

「皮脂調節または抗脂漏剤」という用語は、特に皮脂腺の活性を調節することができる物質を意味する。

【0176】

以下のものを特に挙げることができる。

- レチノイン酸、過酸化ベンゾイル、硫黄、ビタミンB6(またはピリドキシン)、塩化セレンおよびシーフェネル、
- SEPPIC社からのSepicontrol A5 TEA(登録商標)などのシナモンのエキス、茶およびオクタノイルグリシンの混合物、
- SEPPIC社によりSepicontrol A5(登録商標)の商品名で特別に販売されているシナモン、サルコシンおよびオクタノイルグリシンの混合物、
- グルコン酸亜鉛、ピロリドン炭酸亜鉛(またはピドリルン酸亜鉛)、乳酸亜鉛、アスパラギン酸亜鉛、カルボン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛およびシステイン酸亜鉛などの亜鉛塩、
- 銅誘導体および特にSolabiaからのCuivridone(登録商標)のようなピドリルン酸銅、
- すべてが例えば、Maruzen社により販売されている、アルニカ・モンタナ(*Arnica montana*)、アカキナノキ(*Cinchona succirubra*)、クローブ(*Eugenia caryophyllata*)、ホップ(*Humulus lupulus*)、セイヨウオトギリソウ(*Hypericum perforatum*)、ペパーミント(*Mentha piperita*)、ローズマリー(*Rosmarinus officinalis*)、セージ(*Salvia officinalis*)およびタチジャコウソウ(*Thymus vulgaris*)種の植物のエキス、
- Silab社によりSebonormine(登録商標)の名称で販売されている製品のような、シモツケソウ(*Spiraea ulmaria*)のエキス、
- Biotechmarine社によりPhlorogine(登録商標)の名称で販売されている製品のような、藻類カラフトコンブ(*Laminaria saccharina*)のエキス、
- Solabia社によりSebustop(登録商標)の名称で販売されている製品のような、オランダワレモコウ根(*Sanguisorba officinalis*/Poterium officinale)、ショウガ根茎(*Zingiber officinalis*)およびシナモン樹皮(*Cinnamomum cassia*)のエキスの混合物、
- Lucas Meyer社によりLinumine(登録商標)の名称で販売されている製品のような、亜麻仁エキス、
- Maruzen社によりキハダエキスBG、またはIchimaru Pharcos社によりOubaku liquid Bの名称で販売されているような、キハダ(*Phellodendron*)エキス、
- Pentapharm社によりRegu SEB(登録商標)の名称で販売されている製品のような、アルガン油、ノコギリヤシ(*Serenoa serrulata*)(ノコギリヤシ)エキスおよびゴマ種子エキスの混合物、
- Green Tech社によりSeborilys(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ヤナギランノキ、ミロバラン(*Terminalia chebula*)、ノウゼンハレンおよび生物学的に利用可能な亜鉛(微小藻類)のエキスの混合物、
- Euromed社によりPygem afrianumステロール脂質エキスの名称で販売されている製品のような、ピゲム・アフリアヌム(*Pygeum afrianum*)のエキス
- Actives International社によりVispure Sabalの名称で販売されている、またはEuromed社により販売されている製品のような、ノコギリヤシ(*Serenoa serrulata*)のエキス、

20

30

40

50

- Rahn社によりSeboclear(登録商標)の名称で販売されている製品のような、オオバコ、オレゴングレープ(*Berberis aquifolium*)のエキスおよびサリチル酸ナトリウムの混合物、
- Maruzen社によりチョウジノキエキス粉末の名称で販売されている製品のような、チョウジノキエキス、
- Laboratoires SerobiologiquesによりLipofructyl(登録商標)の名称で販売されている製品のような、アルガン油、
- Sederma社によりNormaseb(登録商標)の名称で販売されている製品のような、乳タンパク質ろ液、
- Biotechmarine社によりLaminarghane(登録商標)の名称で販売されている製品のような、藻類コンブ属(*Laminaria*)のエキス、
- Codif社によりPhycosaccharide ACの名称で販売されている製品のような、藻類ラミナリア(*Laminaria digitata*)のオリゴ糖、
- Sabinsa社によりPolicosonol(登録商標)の名称で販売されている製品のような、サトウキビのエキス、
- Ichthyol社によりIchthyol Pale(登録商標)の名称で販売されている製品のような、スルホン化シェール油、
- Libiol社によりCytobiol(登録商標)Ulmaireの名称で販売されている製品のような、シモツケソウ(*Spiraea ulmaria*)のエキス、
- 特にSederma社によりSebosoft(登録商標)の名称でポリアクリル酸ナトリウムゲルの形で販売されている、セバシン酸、
- Arch Chemical社によりBiopol Betaの名称で販売されている製品のような、こんにゃく塊茎から抽出し、アルキルスルホン酸鎖で修飾したグルコマンナン、
- Bioland社によりSophora粉末またはSophora抽出液の名称で販売されているような、クララ(*Sophora angustifolia*)のエキス、
- Alban Muller社によりRed Bark HSの名称で販売されている製品のような、アカキナノキ(*Cinchona succirubra*)樹皮のエキス、
- Alban Muller社によりPanama wood HSの名称で販売されている製品のような、キラヤ(*Quillaja saponaria*)のエキス、
- SEPPIC社によりLipacide UG ORの名称で販売されている製品のような、ウンデシレン鎖上にグラフトされたグリシン、
- Sederma社によりAC.Netの名称でゲルの形で販売されている製品のような、オレオール酸とノルヒドログアヤレチック酸の混合物、
- フタルイミドペルオキシヘキササン酸、
- Sasol社によりCosmacol(登録商標)ECIの名称で販売されているクエン酸トリ(C₁₂~C₁₃)アルキル、Sasol社によりCosmacol(登録商標)ECLの名称で販売されているクエン酸トリ(C₁₄~C₁₅)アルキル、
- Vincience社によりAcnacidol(登録商標)BGの名称で販売されている製品のような、10-ヒドロキシデカン酸、ならびに特に10-ヒドロキシデカン酸、セバシン酸および1,10-デカンジオールの混合物、ならびに
- それらの混合物。

【0177】

挙げることができる好ましい抗脂漏活性物質は、以下のものなどがある。

- 過酸化ベンゾイルおよびビタミンB6(またはピリドキシン)、
- グルコン酸亜鉛、ピロリドン炭酸亜鉛(またはピドリルン酸亜鉛)、乳酸亜鉛、アスパラギン酸亜鉛、カルボン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛およびシステイン酸亜鉛などの亜鉛塩、
- Silab社によりSebonormine(登録商標)の名称で販売されている製品のような、シモツケソウ(*Spiraea ulmaria*)のエキス、
- Biotechmarine社によりPhlorogine(登録商標)の名称で販売されている製品のような、藻類カラフトコンブ(*Laminaria saccharina*)のエキス、

- Solabia社によりSebustop(登録商標)の名称で販売されている製品のような、オランダワレモコウ根(*Sanguisorba officinalis*/*Poterium officinale*)、ショウガ根茎(*Zingiber officinalis*)およびシナモン樹皮(*Cinnamomum cassia*)のエキスの混合物、

- Maruzen社によりチョウジノキエキス粉末の名称で販売されている製品のような、チョウジノキエキス、

- Sederma社によりNormaseb(登録商標)の名称で販売されている製品のような、乳タンパク質ろ液、

- Libiol社によりCytobiol(登録商標)Ulmaireの名称で販売されている製品のような、シモツケソウ(*Spiraea ulmaria*)のエキス、

- 特にSederma社によりSebosoft(登録商標)の名称でポリアクリル酸ナトリウムゲルの形で販売されている、セバシン酸、 10

- SEPPIC社によりLipacide UG ORの名称で販売されている製品のような、ウンデシレン鎖上にグラフトされたグリシン、

- Sasol社によりCosmacol(登録商標)ECIの名称で販売されているクエン酸トリ(C₁₂~C₁₃)アルキル、Sasol社によりCosmacol(登録商標)ECLの名称で販売されているクエン酸トリ(C₁₄~C₁₅)アルキル、

- Vincience社によりAcnacidol(登録商標)BGの名称で販売されている製品のような、10-ヒドロキシデカン酸、ならびに特に10-ヒドロキシデカン酸、セバシン酸および1,10-デカンジオールの混合物、ならびに

- それらの混合物。 20

【0178】

優先的には、抗脂漏活性物質は、以下のものから選択される。

- グルコン酸亜鉛、ピロリドン炭酸亜鉛(またはピドリリン酸亜鉛)、乳酸亜鉛、アスパラギン酸亜鉛、カルボン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛およびシステイン酸亜鉛などの亜鉛塩、好ましくは、ピロリドン炭酸亜鉛(またはピドリリン酸亜鉛)またはサリチル酸亜鉛、

- Maruzen社によりチョウジノキエキス粉末の名称で販売されている製品のような、チョウジノキエキス、

- SEPPIC社によりLipacide UG ORの名称で販売されている製品のような、ウンデシレン鎖上にグラフトされたグリシン、

- Sasol社によりCosmacol(登録商標)ECIの名称で販売されているクエン酸トリ(C₁₂~C₁₃)アルキル、Sasol社によりCosmacol(登録商標)ECLの名称で販売されているクエン酸トリ(C₁₄~C₁₅)アルキル、 30

- ならびにそれらの混合物。

【0179】

抗脂漏活性物質は、例えば、組成物の総重量に対して0.1重量%~10重量%、好ましくは0.1重量%~5重量%、優先的には0.5重量%~3重量%の範囲の含量で存在する。

【0180】

21.収斂剤

本発明によれば、「収斂剤」という用語は、皮脂腺の拡張を抑制する物質を意味する。

【0181】

本発明による組成物に用いることができる収斂剤として、マッシュルーム髓(*Polyporus officinalis*)のエキス、例えば、CognisからのLaricyl LS8865(登録商標)、モモタマナ(*Terminalia catappa*)およびセイヨウニワトコ(*Sambucus nigra*)のエキス、例えば、CognisからのPhytofirm LS9120(登録商標)、没食子(gull nut)のエキス、例えば、Ichimaru PharcosからのTanlex VE(登録商標)、アルミニウムヒドロクロリド、ツボクサエキス(例えば、CognisからのPlantactiv centella)、ジセチルジメチルアンモニウムクロリド、例えば、DegussaからのVarisoft 432 CG(登録商標)、セイヨウトチノキエキス、ゼニアオイエキス、ウィッチ-ハーゼルエキス、スイートアーモンドエキス、ウスベニタチアオイ根エキスおよびアマエキス、例えば、CognisからのAlmondermin LS 3380(登録商標)、ゴボウエキス、イラクサエキス、バーチエキス、スギナエキス、カモミールエキス、例えば、Sy 50

mrise社によりExtrapone 9 special(登録商標)の名称で販売されているもの、タツナミソウエキス、セイヨウシモツケソウエキス(例えば、LibiolからのCytobiol Ulmaire)、白ショウガ、スギナ、イラクサ、ローズマリーおよびユッカのエキスの混合物、例えば、Bell Flavors & FragrancesからのハーブエキスB1348(登録商標)、アカシア、ニレ、セイヨウシロヤナギ、シナモン、バーチおよびシモツケソウのエキス、パナマサポゲニン、Interc hemicalからのフェノールスルホン酸亜鉛、リンドウ、キウリおよびクルミのエキス、ラタニア、グレープフルーツ、ガムウィードおよびオーク没食子のエキスの混合物、例えば、Alban MullerからのEpilami(登録商標)を挙げることができる。

【0182】

本発明による好ましい収斂剤として、タツナミソウエキス、セイヨウシモツケソウエキス、シモツケソウエキス、リンドウエキスおよびゴボウエキス、ならびにそれらの混合物を用いるものとする。

10

【0183】

22. 癬痕化剤

特に挙げることができる癬痕化剤の例としては、以下のものなどがある。

アラントイン、尿素、特定のアミノ酸、例えば、ヒドロキシプロリン、アルギニンおよびセリン、また白ユリのエキス(例えば、IndenaからのPhytelene Lys 37EG 16295)、酵母エキス、例えば、Laboratoires Serobiologiquesからの癬痕化剤LS L0/7225B、タマヌ油、サッカロミセス・セレビシエ(*Saccharomyces cerevisiae*)のエキス、例えば、Arch ChemicalからのBiodynes(登録商標)TRF(登録商標)、オートムギエキス、キトサンおよび誘導体、例えば、グルタミン酸キトサン、ニンジンエキス、アルテミアエキス、例えば、VincienceからのGP4G(登録商標)、アセキサム酸ナトリウム、ラバンジン(*lavandin*)エキス、プロポリスエキス、キシメニン酸およびその塩、ローズヒップオイル、マリーゴールドエキス、例えば、Alban MullerからのSouci Ami(登録商標)Liposolible、スギナエキス、レモン果皮エキス、例えば、CosmetochemからのHerbasol(登録商標)シトロン、ヘリクリサムエキス、コモンヤロウエキスおよび葉酸。

20

【0184】

本発明による好ましい癬痕化剤として、アルギニン、セリン、葉酸、タマヌ油、アセキサム酸ナトリウム、スギナエキスおよびヘリクリサムエキス、ならびにそれらの混合物を用いるものとする。

30

【0185】

23. 抗炎症剤

本発明により用いることができる特定の抗炎症剤として、コルチゾン、ヒドロコルチゾン、インドメタシン、ベタメタゾン、アゼライン酸、アセトアミノフェン、ジクロフェナク、プロピオン酸クロベタゾール、葉酸、Cognis社によりEperuline(登録商標)の名称で販売されている製品のような、フラバツリー(*Eperua falcata*)樹皮のエキス、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキス、ならびにそれらの混合物を挙げることができる。

【0186】

挙げられる好ましい抗炎症剤は、アゼライン酸、葉酸、Cognis社によりEperuline(登録商標)の名称で販売されている製品のような、フラバツリー(*Eperua falcata*)樹皮のエキス、Ichimaru Pharcos社によりBotanpi Liquid B(登録商標)の名称で販売されている製品のような、ボタン(*Paeonia suffruticosa*)根のエキス、ならびにそれらの混合物である。

40

【0187】

24. 抗にきび剤

本発明の1つの有利な態様において、組成物は、少なくとも1つの抗にきび活性物質も含んでいてよい。

【0188】

「抗にきび活性物質」という用語は、油性皮膚の特定の微生物叢、例えば、プロピオニバクテリウム・アクネス(*P.acnes*)に対して効果を示す活性物質を特に意味する。これら

50

の効果は、殺菌であってよい。

【0189】

特に挙げることができる抗菌活性物質としては、以下のものなどある。

- 参照として本発明に組み込まれる、特許出願DE10324567に言及されている抗菌活性を有する活性物質および保存剤、
- アシアチン酸
- Clariant社によりOctopirox(登録商標)の名称で特に販売されている1-ヒドロキシ-4-メチル6-トリメチルペンチル-2-ピロリドンのモノエタノールアミン塩(INCI名:ピロクトンオーラミン)、
- シトロネル酸、ペリラ酸(または4-イソプロペニルシクロヘキシ-1-エンカルボン酸) 10
- 例えば、Shulke & Mayr社によりSensiva SC 50(登録商標)の名称で販売されている、グリセリル2-エチルヘキシルエーテル(INCI名:エチルヘキシルグリセリン)、
- 例えば、Abitec社によりCapmul MCM(登録商標)の名称で販売されている、カプリル酸/カプリン酸グリセリル、
- Schott Glass社によりBioactive Glasspowder(登録商標)およびActysse Premier BG(登録商標)の名称で特に販売されている、ホスホケイ酸ナトリウムカルシウム、
- 例えば、Nippon Sheet Glass社によりMatashine ME 2025 PS(登録商標)の名称で販売されている、銀ベース粒子、
- Flavex Naturextrakte社によりHOP CO2-T0 extract(登録商標)の名称で販売されている製品のような、超臨界CO₂抽出により得られたホップの実エキス(Humulus lupulus)、 20
- Flavex Naturextrakte社によりSt.-John's Wort CO2-T0 extract(登録商標)の名称で販売されている製品のような、超臨界CO₂抽出により得られたセントジョンズワートエキス、
- Naturogin社によりBMB-CF(登録商標)の名称で販売されている製品のような、コガネバナ(Scutellaria baicalensis)、ボタン(Paeonia suffruticosa)およびスペインカンゾウ(Glycyrrhiza glabra)の根のエキスの混合物、
- アルガンツリーエキス、例えば、CognisからのArgapure LS9710(登録商標)、
- ウワウルシ葉エキス、例えば、Pentapharm社によりMelfade-Jの名称で販売されている製品、 30
- VincienceからのAcnacidol P(登録商標)のような、10-ヒドロキシ-2-デカン酸、ウルソール酸ナトリウム、アゼライン酸、AngusからのAmical Flowable(登録商標)のような、ジヨードメチルp-トリルスルホン、マラカイト粉末、Elementis GMBHからのZincare(登録商標)のような、酸化亜鉛、UniqemaからのArlatone dioic DCA(登録商標)のような、オクタデセン二酸、エラグ酸、2,4,4'-トリクロロ-2'-ヒドロキシジフェニルエーテル(またはトリクロサン)、1-(3',4'-ジクロロフェニル)-3-(4'-クロロフェニル)尿素(またはトリクロカルバン)、3,4,4'-トリクロロカルバアニリド、3',4',5'-トリクロロサリチルアニリド、フェノキシエタノール、フェノキシプロパノール、フェノキイソプロパノール、イセチオン酸ヘキサミジン、メトロニダゾールおよびその塩、ミコナゾールおよびその塩、イトラコナゾール、テルコナゾール、エコナゾール、ケトコナゾール、サベルコナゾール 40
- フルコナゾール、クロトリマゾール、ブトコナゾール、オキシコナゾール、スルファコナゾール、スルコナゾール、テルピナフィン、シクロピロックス、シクロピロキソルアミン、ウンデシレン酸およびその塩、過酸化ベンゾイル、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、フィチン酸、N-アセチル-L-システイン、リポ酸、アゼライン酸およびその塩、アラキドン酸、レソルシノール、3,4,4'-トリクロロカルバナリド、オクトキシグリセリンまたはオクトグリセリン、SEPPICからのLipacid C8G(登録商標)のような、オクタノイルグリシン、カプリリルグリコール、10-ヒドロキシ-2-デカン酸、特許出願W093/18743に記載されているジクロロフェニルイミダゾールジオキソランおよびその誘導体、ブチルカルバミン酸ヨードプロピニル、3,7,11-トリメチルドデカ-2,5,10-トリエノールまたはファルネソール、フィトスフィンゴシン、第四級アンモニウム塩、例えば、セチルト 50

リメチルアンモニウム塩およびセチルピリジニウム塩、ならびに
- それらの混合物。

【0190】

抗菌作用を有する特定の界面活性剤、例えば、ココアンフォ二酢酸ナトリウムまたはMiranol C2M Conc.NPのような二酢酸二ナトリウム、ベタイン、例えば、ClariantからのココシルベタインGenagen KB、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム、例えば、KaoからのEmal 270 D、デシルグルコシド、例えば、Plantacare 2000 UP、マレイン酸分枝 $C_{12} \sim 13$ ジアルキル、例えば、Cosmacol EMI、プロピレングリコールモノエステル、例えば、モノラウリン酸、モノカプリル酸またはモノカプリン酸プロピレングリコール、ラウリルジメチルアミンベタイン、例えば、Empigen BB/LS、およびまたLonzaからのQuaternium-24またはBar 10
dac 2050および特許FR0108283に記載されているものなどの、ポリ第四級アンモニウム、ならびにそれらの混合物も挙げることができる。

【0191】

好ましい抗菌剤として、カプリルグリコール、オクトグリセリンまたはオクトキシグリセリン、および10-ヒドロキシ-2-デカン酸、ならびにそれらの混合物から選択される物質を本発明の組成物に用いる。

【0192】

他の追加の抗にきび活性物質を上述の抗にきび活性物質に加えることができる。

【0193】

細菌抗付着作用を有する活性物質または細菌が増殖するのを防ぐために細菌のバイオフィルムに作用する物質を特に挙げるすることができる。 20

【0194】

微生物の付着を予防し、かつ/または減少するための物質として、特許出願EP1529523に記載されているようなフィタントリオールおよびその誘導体、特許EP1133979に記載されている小麦麦芽油、カレンデュラ油、ひまし油、オリーブ油、アボカド油、スイートアーモンド油、アメリカホドイモ油、ホホバ油、ゴマ油、アプリコット種子油、ひまわり油およびマカダミア油などの植物油、または、特許EP1129694に記載されているココアンフォ二酢酸二ナトリウム、オキシエチレン化(7EO)グリセリルココエート、コハク酸18-ヘキサデセニル、パルミチン酸オクトキシグリセリル、ベヘン酸オクトキシグリセリル、アジピン酸ジオクチル、PPG-15ステアリルエーテルおよび酒石酸分枝 $C_{12} \sim C_{13}$ ジアルキルなどの 30
特定の界面活性剤、ならびにそれらの混合物を特に挙げるすることができる。

【0195】

特にP.acnesの増殖に関して、あるいはそれらの増殖を防ぐための細菌のバイオフィルムに作用する活性物質として、ペンチレングリコール、ナイロン-66(ポリアミド66繊維)、米糠油、Celanese ChemicalからのCelvol 540 PV alcohol(登録商標)のようなポリビニルアルコール、KarlshamnsからのAkorex L(登録商標)のようなナタネ油およびフルクトース誘導体、ならびにそれらの混合物を挙げるすることができる。

【0196】

抗にきび活性物質は、組成物の総重量に対して0.01重量%~10重量%、好ましくは0.05重量%~5重量%の範囲の含量で存在していてよい。 40

【0197】

上述の活性物質の性質および/または溶解度に関連して、当業者は、本発明による最も適切な実施形態をどのようにして選択するかを知るであろう。

【0198】

本発明のキットまたは組成物の少なくとも1つに用いることができる親油性活性物質として、D- α -トコフェロール、DL- α -トコフェロール、酢酸D- α -トコフェリル、酢酸DL- α -トコフェリル、パルミチン酸アスコビル、ビタミンFグリセリド、Dビタミン、ビタミンD2、ビタミンD3、レチノール、レチノールエステル、パルミチン酸レチニル、プロピオン酸レチニル、 β -カロテンを含むカロテン、D-カンテノール、ファルネソール、酢酸ファルネシル、サリチル酸およびその誘導体、例えば、5-n-オクタノイルサリチル酸、クエ 50

ン酸、乳酸、グリコール酸、アシアチン酸、マデカシン酸などの α -ヒドロキシ酸アルキルエステル、アシアチコシド、ツボクサ(*Centella asiatica*)の全エキス、 β -グリシルレチン酸、 α -ビスボロール、セラミド、例えば、2-オレオイルアミノ-1,3-オクタデカン、フィタントリオール、多価不飽和必須脂肪酸に富む海洋由来のリン脂質、エトキシキン、ローズマリーエキス、バルサムエキス、ケルセチン、乾燥微小藻類のエキス、ベルガモットの精油、メトキシケイ皮酸オクチル、ブチルメトキシジベンゾイルメタン、オクチルトリアゾン、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-3-ベンジリデンカンファー、抗生物質、抗真菌剤、麻酔剤、鎮痛剤、防腐剤、抗ウイルス剤、殺虫剤および除草剤、ならびにそれらの混合物を特に挙げることができる。

【0199】

10

化粧用および/または皮膚科用活性物質は、本発明によるキットまたは組成物の1つに、組成物の総重量に対して0.001重量%~20重量%、組成物の総重量に対して好ましくは0.01重量%~10重量%、さらにより優先手金は0.5重量%~5重量%、より好ましくは0.1重量%~1重量%の範囲の含量で存在する。

【0200】

「スクラビング」適用のために、化粧用および/または皮膚科用活性物質の含量は、組成物の総重量に対して1重量%~50重量%、組成物の総重量に対して好ましくは1重量%~30重量%の範囲であってよい。

【0201】

スクラビングは、皮膚および/または頭皮の外観および/またはきめを改善し、特に、顔の肌の色の輝きおよび均一性を改善し、かつ/または皮膚の肉眼で見えかつ/または触知できる不規則を減少させ、また特に、皮膚の表面の外観を改善し、光線性ほくろ、にきびまたは水痘跡を減少させ、また、皮膚の老化の徴候を予防、減少または抑制し、また特に、しわおよび微細しわなどの皮膚のきめの凹凸を伸ばすためのよく知られている手段である。

20

【0202】

それは、処理する皮膚の表面部分(表皮およびおそらく真皮の上層)を化学的方法により除去する効果を有する。

【0203】

他の追加の成分

30

上述の化粧用および/または皮膚科用活性物質により与えられるケラチン物質に対する効果を補完し、かつ/または最適化するために、本発明の組成物に他の追加の成分を混入することは有利であり得る。

【0204】

特に、これらの追加の成分は、上述の活性物質の生物学的効果により受け継がれる即時的な視覚的效果を与える可能性がある。それらはまた、機械的作用(例えば、研磨充填剤)により、上述の生物学的活性物質の効果を増幅する可能性がある。

【0205】

したがって、本発明による組成物は、つや消し剤、ソフトフォーカス効果を有する充填剤、蛍光剤、皮膚の自然なピンクがかった着色を促進する物質、研磨充填剤または剥脱剤およびそれらの混合物から選択される少なくとも1つの物質も含んでいてよい。

40

【0206】

つや消し剤

「つや消し剤」という用語は、皮膚を視覚的によりつやがなく、より光らなくすることを目的とした物質を意味する。

【0207】

物質および/またはそれを含む組成物のつや消し効果は、特にゴニオ反射計を用いて鏡面反射と散乱反射との比Rを測定することにより評価することができる。2以下のRの値は、一般的につや消し効果を表す。

【0208】

50

つや消し剤は、コメデンプンまたはトウモロコシデンプン、カオリナイト、タルク、カボチャ種子エキス、セルロースマイクロビーズ、植物繊維、合成繊維、特にポリアミド繊維、発泡アクリルコポリマーマイクロスフェア、ポリアミド粉末、シリカ粉末、ポリテトラフルオロエチレン粉末、シリコーン樹脂粉末、アクリルポリマー粉末、ワックス粉末、ポリエチレン粉末、シリコーン樹脂で被覆されたエラストマー架橋有機ポリシロキサン粉末、タルク/二酸化チタン/アルミナ/シリカ複合体粉末、非晶質混合ケイ酸塩粉末、ケイ酸塩粒子および特に混合ケイ酸塩粒子、ならびにそれらの混合物から特に選択することができる。

【0209】

特に挙げることができるつや消し剤の例としては、以下のものなどがある。

- コメまたはトウモロコシデンプン、特に、National Starch社によりDry Flo(登録商標)の名称で販売されているアルミニウムデンプンコハク酸オクテニル、

- カオリナイト、

- ケイ酸塩、

- タルク、

- Indena社によりCurbilene(登録商標)の名称で販売されているようなカボチャ種子エキス、

- 特許出願EP1562562に記載されているようなセルロースマイクロビーズ、

- 繊維、例えば、特許出願EP1151742に記載されている絹繊維、綿繊維、羊毛繊維、亜麻繊維、特に、木材、植物もしくは藻類から抽出されたセルロース繊維、ポリアミド繊維(Nylon(登録商標))、修飾セルロース繊維、ポリ-p-フェニレンテレフタミド繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ガラス繊維、シリカ繊維、アラミド繊維、炭素繊維、Teflon(登録商標)繊維、不溶性コラーゲン繊維、ポリエステル繊維、ポリ塩化ビニルまたはポリ塩化ビニリデン繊維、ポリビニルアルコール繊維、ポリアクリロニトリル繊維、キトサン繊維、ポリウレタン繊維、ポリフタル酸エチレン繊維、ポリマーの混合物から形成された繊維、吸収性合成繊維、およびそれらの混合物、

- EXPANCEL社によりExpancel 551(登録商標)の名称で販売されているような、発泡アクリルコポリマーマイクロスフェア、

- 特許出願FR2869796に記載されているような光学的効果を有する充填剤、特に、

- ポリアミド粉末(Nylon(登録商標))、例えば、10ミクロンの平均径および1.54の屈折率を有するArkemaからのオルガノゾル型のNylon 12粒子、

- シリカ粉末、例えば、5ミクロンの平均径および1.45の屈折率を有するMiyoshiからのシリカビーズSB150、

- ポリテトラフルオロエチレン粉末、例えば、8ミクロンの平均径および1.36の屈折率を有するClariantからのPTFE Ceridust 9205F、

- シリコーン樹脂粉末、例えば、4.5ミクロンの平均径および1.41の屈折率を有するGE Siliconeからのシリコーン樹脂Tospearl 145A、

- 特にポリ(メタクリル酸)アクリル酸メチルのアクリルコポリマー粉末、例えば、8ミクロンの平均径および1.49の屈折率を有するNihon JunyokiからのPMMA粒子Jurymer MBI、またはMatsumoto Yushi-Seiyaku社からのMicropearl M100(登録商標)およびF80 ED(登録商標)粒子、

- ワックス粉末、例えば、7ミクロンの平均径および1.54の屈折率を有するMicropowdersからのパラフィンワックス粒子Microease 114S、

- 特に少なくとも1つのエチレン/アクリル酸コポリマーを含み、特にエチレン/アクリル酸コポリマーからなる、ポリエチレン粉末、例えば、Sumitomoからの粒子Flobeads EA 209(10ミクロンの平均径および1.48の屈折率を有する)、

- 例えば、特許US5538793に記載されているような、シリコーン樹脂、特にシルセスキオキサン樹脂を被覆したエラストマー架橋有機ポリシロキサン粉末(そのようなエラストマー粉末はShin-Etsu社によりKSP-100、KSP-101、KSP-102、KSP-103、KSP-104およびKSP-105の名称で販売されている)。および

10

20

30

40

50

- Catalyst & Chemicals社によりCoverleaf(登録商標)AR-80の名称で販売されているような、タルク/二酸化チタン/アルミナ/シリカ複合体粉末、
- それらの混合物、
- 特許出願FR2869796に記載されているような、皮脂を吸収し、かつ/または吸着する化合物。特に以下のものを挙げることができる:
 - シリカ粉末、例えば、Miyoshi社によりSilica Beads SB-700の名称で販売されている多孔質シリカマイクロスフェア、Asahi Glass社により販売されている製品Sunsphere(登録商標)H51、Sunsphere(登録商標)H33およびSunsphere(登録商標)H53、Asahi Glass社によりSA Sunsphere(登録商標)H-33およびSA Sunsphere(登録商標)H-53の名称で販売されているポリジメチルシロキサン被覆非晶質シリカマイクロスフェア、
 - 特にアルミニウムおよびマグネシウムの非晶質混合ケイ酸塩粉末、例えば、Sumitomo社によりNeusilin UFL2の名称で販売されている製品、
 - ポリアミド(Nylon(登録商標))粉末、例えば、Arkema社により販売されているOrgasol(登録商標)4000、ならびに
 - 特に、ポリメタクリル酸メチル、例えばWacker社により販売されているCovabead(登録商標)LH85の、ポリメタクリル酸メチル/ジメタクリル酸エチレングリコール、例えばDow Corning社により販売されているDow Corning 5640 Microsponge(登録商標)Skin Oil Adsorber、またはGanz Chemical社により販売されているGanzpearl(登録商標)GMP-0820の、ポリメタクリル酸アリル/エチレングリコールジメタクリル酸エステル、例えばAmcol社により販売されているPoly-Pore(登録商標)L200またはPoly-Pore(登録商標)E200の、エチレングリコールジメタクリル酸エステル/メタクリル酸ラウリルコポリマー、例えばDow Corning社により販売されているPolytrap(登録商標)6603のアクリルポリマー粉末、
 - アルミナケイ酸塩などのケイ酸塩粒子、
 - 以下のような混合ケイ酸塩粒子:
 - Kunimine社によりSumecton(登録商標)の商品名で販売されているサポナイトまたは硫酸ナトリウムを含む含水ケイ酸マグネシウムアルミニウムのような、ケイ酸マグネシウムアルミニウム粒子、
 - ケイ酸マグネシウム、ヒドロキシエチルセルロース、ブラッククミン油、マロー油およびリン脂質複合体またはLucas MeyerからのMatipure(登録商標)、ならびに
 - それらの混合物。

【0210】

本発明により用いることができる好ましいつや消し剤は、カボチャ種子エキス、コメまたはトウモロコシデンプン、カオリナイト、シリカ、タルク、ポリアミド粉末、ポリエチレン粉末、アクリルコポリマー粉末、発泡アクリルコポリマーマイクロスフェア、シリコーン樹脂マイクロビーズおよび混合ケイ酸塩粒子、ならびにそれらの混合物などである。

【0211】

ソフトフォーカス効果を有する充填剤

これらの充填剤は、それらの固有の物理的特性によりしわを修正し、隠すことができる物質であってよい。これらの充填剤は、特に、緊張化効果、被覆効果またはソフトフォーカス効果により、しわを修正することができる。

【0212】

挙げることができる充填剤の例は、以下の化合物を含む。

- 多孔質シリカ微粒子、例えば、5 μ mの平均径を有するMiyoshiからのシリカビーズ(登録商標)SB150およびSB700、Asahi glassからのシリーズH Sunspheres(登録商標)、例えば、それぞれ3.5および5 μ mの径を有するSunspheres H33、H51、
- 特にEP-A-1579849に記載されているTakemoto Oil and FatからのNLK 500(登録商標)、NLK 506(登録商標)およびNLK 510(登録商標)のような、中空半球状シリコーン樹脂粒子、
- シリコーン樹脂粉末、例えば、GE Siliconeからの4.5 μ mの平均径を有するシリコーン樹脂Tospearl(登録商標)145A、

- 特にポリ(メタクリル)アクリル酸メチルのアクリルコポリマー粉末、例えば、Nihon Junyokiからの8 μ mの平均径を有するPMMA粒子Jurymer MBI(登録商標)、Wacker社によりCovabead(登録商標)LH85の名称で販売されている中空PMMAスフェア、およびExpancel(登録商標)の名称で販売されているメタクリル酸ビニリデン/アクリロニトリル/メチレン発泡マイクロスフェア、

- ワックス粉末、例えば、MicroPowdersからの7 μ mの平均径を有するパラフィンワックス粒子MicroEase(登録商標)114S、

- 特に少なくとも1つのエチレン/アクリル酸コポリマーを含み、特にエチレン/アクリル酸コポリマーからなるポリエチレン粉末、例えば、Sumitomoからの10 μ mの平均径を有するFlobeads(登録商標)EA 209粒子、

- Shin-Etsu社によるKSP-100(登録商標)、KSP-101(登録商標)、KSP-102(登録商標)、KSP-103(登録商標)、KSP-104(登録商標)およびKSP-105(登録商標)の名称のシリコーン樹脂および特にシルセスキオキサン樹脂を被覆した架橋エラストマー有機ポリシロキサン粉末、

- タルク/二酸化チタン/アルミナ/シリカ複合体粉末、例えば、Catalyst & Chemicals社によりCoverleaf AR-80(登録商標)の名称で販売されているもの、

- コハク酸オクテニル無水物で架橋したタルク、雲母、カオリン、グリシンラウリル、デンプン粉末、窒化ホウ素、ポリテトラフルオロエチレン粉末、沈殿炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、硫酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、ケイ酸カルシウム、二酸化セリウムおよびガラスまたはセラミックマイクロカプセル、

- 特許出願EP1151742に記載されている絹繊維、綿繊維、羊毛繊維、亜麻繊維、特に木材、植物または藻類から抽出されたセルロース繊維、ポリアミド(Nylon(登録商標))繊維、修飾セルロース繊維、ポリ-p-テレフタアミド繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン繊維、ガラス繊維、シリカ繊維、アラミド繊維、炭素繊維、ポリテトラフルオロエチレン(Teflon(登録商標))繊維、不溶性カラーゲン繊維、ポリエステル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール繊維、ポリアクリロニトリロ繊維、キトサン繊維、ポリウレタン繊維、ポリフタル酸エチレン繊維、ポリマーの混合物から形成された繊維、吸収性合成繊維、およびそれらの混合物などの、親水性または疎水性の合成もしくは非天然、無機または有機充填剤、

- 球状エラストマー架橋シリコーン、例えば、Dow CorningからのTrefil E-505C(登録商標)またはE-506C(登録商標)、

- 研磨シリカなどの機械的作用により皮膚の微細な凹凸を伸ばす研磨充填剤、例えば、SemanezからのAbrasive SP(登録商標)または堅果の殻の粉末(例えば、Cosmetochemからのアプリコットまたはクルミの)。

【0213】

老化の徴候に対して効果を有する充填剤は、特に、多孔質シリカ微粒子、中空半球状シリコーン、シリコーン樹脂粉末、アクリルコポリマー粉末、ポリエチレン粉末、シリコーン樹脂で被覆されたエラストマー架橋有機ポリシロキサン粉末、タルク/二酸化チタン/アルミナ/シリカ複合体粉末、沈殿炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素マグネシウム、硫酸バリウム、ヒドロキシアパタイト、ケイ酸カルシウム、二酸化セリウム、ガラスまたはセラミックマイクロカプセル、および絹繊維または綿繊維、ならびにそれらの混合物から選択される。

【0214】

充填剤は、ソフトフォーカス充填剤であってよい。

【0215】

「ソフトフォーカス」充填剤という用語は、さらに顔の肌の色に透明さとハジ効果を与える充填剤を意味する。好ましくは、ソフトフォーカス充填剤は、15ミクロン以下の平均粒径を有する。これらの粒子は、あらゆる形態であってよく、特に球状または非球状であってよい。これらの充填剤は、より好ましくは非球状である。

【0216】

ソフトフォーカス充填剤は、シリカおよびケイ酸塩粉末、特にアルミナ粉末、ポリメタクリレート酸メチル(PMMA)型の粉末、タルク、シリカ/TiO₂もしくはシリカ/酸化亜鉛複合体、ポリエチレン粉末、デンプン粉末、ポリアミド粉末、スチレン/アクリルコポリマー粉末およびシリコーンエラストマー、ならびにそれらの混合物から選択することができる。

【0217】

特に3ミクロン以下の数平均径を有するタルク、例えば、1.8ミクロンの数平均径を有するタルクおよび特にNippon Talc社によりTalc P3(登録商標)の商品名で販売されている製品、Nylon(登録商標)12粉末、特にAtochem社によりOrgasol 2002 Extra D Nat Cos(登録商標)の名称で販売されている製品、Degussa社により販売されている製品のような、ミネラルワックスで1%~2%表面処理されたシリカ粒子(INCI名:水和シリカ(および)パラフィン)、Asahi Glass社によりSunsphere、例えば、参照H-53(登録商標)の名称で販売されているような、非晶質シリカマイクロスフェア、およびMiyoshi社によりSB-700(登録商標)またはSB-150(登録商標)の名称で販売されているような、シリカマイクロビーズを特に挙げることができる。このリストは限定的でない。

10

【0218】

本発明による組成物中の老化の徴候に対する効果を有するこれらの充填剤の濃度は、組成物の総重量に対して0.1重量%~40重量%、または0.1重量%~20重量%であってよい。

【0219】

蛍光剤

20

「蛍光剤」という用語は、紫外線および/または可視光の影響下で、それが、自然に反射する色と同じ色のもとにある吸収した光の一部を、可視領域で再放射する物質を意味する。したがって、自然に反射される色は再放射された色により増強され、極めて明るく見える。

【0220】

挙げることができる例は、着色アミノトリアジン/ホルムアルデヒド/スルホンアミド共縮合物からのおよび/または金属化ポリエステルフレイクおよび/またはその混合物からの着色ポリアミドおよび/またはホルムアルデヒド/ベンゾグアナミンおよび/またはメラミン/ホルムアルデヒド/スルホンアミド樹脂などである。これらの蛍光顔料は、蛍光顔料の水性分散体の形で存在していてもよい。

30

【0221】

Swada社によりFiesta Astral Pink FEX-1の商品名で販売されている3~4ミクロンの平均粒径を有するピンク色の蛍光アミノトリアジン/ホルムアルデヒド/スルホンアミド共縮合物およびFiesta Comet Blue FTX-60の商品名で販売されている3~4.5ミクロンの平均粒径を有する青色の蛍光アミノトリアジン/ホルムアルデヒド/スルホンアミド共縮合物、あるいはUK Seung Chemical社によりFB-205 Yellowの商品名で販売されているホルムアルデヒド/尿素樹脂で被覆された黄色のベンゾグアナミン/ホルムアルデヒド樹脂およびFB-400 Orange Redの商品名で販売されているホルムアルデヒド/尿素樹脂で被覆された赤色のベンゾグアナミン/ホルムアルデヒド樹脂、ならびにSterling Industrial Colors社によりFlare 911 Orange 4の商品名で販売されているオレンジ色のポリアミド樹脂も挙げることができる。

40

【0222】

蛍光物質は、組成物の総重量に対して0.1重量%~20重量%、好ましくは0.1重量%~15重量%、より好ましくは0.5重量%~3重量%の範囲の含量で組成物中に存在していることが好ましい。

【0223】

有機蛍光物質が白色である場合、それらは、蛍光増白剤としても知られている。

【0224】

蛍光増白剤は、皮膚への適用によりそれらを含む化粧用組成物の放射輝度を強め、色調を復活させる効果を有する。

50

【0225】

より詳細に挙げることができる蛍光増白剤の主なものは、スチルベン誘導体、特にポリスチリルスチルベンおよびトリアジンスチルベン、クマリン誘導体、特にヒドロキシクマリンおよびアミノクマリン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、トリアゾールおよびピラゾリン誘導体、ピレン誘導体およびポルフィリン誘導体、および/またはそれらの混合物である。

【0226】

そのような化合物は、例えば、Ciba Geigy社からTinopal SOP(登録商標)およびUvitex OB(登録商標)の商品名で入手可能である。

【0227】

優先的に用いられる蛍光増白剤は、4,4'-ビス[(4,6-ジアニリノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-アミノ]スチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム、2,5-チオフェンジイルビス(5-tert-ブチル-1,3-ベンゾオキサゾール)および4,4'-ジスチリルビフェニルスルホン酸二ナトリウム、および/またはそれらの混合物である。

【0228】

皮膚の自然なピンクがかった着色を促進する物質

特に以下のものを挙げることができる。

- セルフタンニング剤、すなわち、皮膚、特に顔面に適用するとき、日光への長時間の曝露(自然の日焼け)またはUVランプ下での曝露に起因するものと外観が多少類似した日焼け効果をもたらす得る物質、

- 追加の着色剤、すなわち、皮膚に対する特定の親和性を有し、皮膚に持続性の非被覆性着色(すなわち、皮膚を不透明にする傾向を有さない)をもたらすことができ、水または溶媒を用いて除去されず、界面活性剤を含む溶液を用いたマッサージおよび洗浄の両方に耐える化合物(したがって、そのような持続的着色は、例えば、メーキャップ顔料によってもたらされる表面的かつ一過性の着色と区別される)、

ならびにそれらの混合物。

【0229】

特に挙げることができるセルフタンニング剤の例としては、以下のものなどがある。

ジヒドロキシアセトン(DHA)、

エリスルロース、および以下のものから形成される触媒系の組合せ:

- マンガンおよび/または酸化亜鉛塩、および
- アルカリ金属および/またはアルカリ土類金属炭酸水素塩

【0230】

セルフタンニング剤は、一般的に、モノカルボニルまたはポリカルボニル化合物、例えば、イサチン、アロキサシ、ニンヒドリン、グリセルアルデヒド、メソ酒石酸アルデヒド、グルタルアルデヒド、エリトルローズ、特許出願FR2466492およびW097/35842に記載されているようなピラゾリン-4,5-ジオン誘導体、特許出願EP903342に記載されているようなジヒドロキシアセトン(DHA)および4,4'-ジヒドロキシピラゾリン-5-オン誘導体から選択される。DHAを用いることが好ましいであろう。

【0231】

DHAは、遊離形、および/または例えば、特許出願W097/25970に特に記載されているリポソームのような脂質小胞中に封入された形で用いることができる。

【0232】

一般的に、セルフタンニング剤は、組成物の総重量に対して0.01重量%~20重量%の範囲の量、好ましくは0.1重量%~10重量%の量で存在する。

【0233】

セルフタンニング剤によりもたらされる色の修正を可能にする他の染料も用いることができる。

【0234】

これらの染料は、合成または天然直接染料から選択することができる。

【0235】

これらの染料は、例えば、特許出願FR2840806に記載されているようなフルオラン型の赤色またはオレンジ色染料から選択することができる。例えば、以下の染料を挙げることができる。

- CTFA名:CI 45380または赤色21で知られているテトラブロモフルオレセインまたはエオシン、
- CTFA名:CI 45410または赤色27で知られているフロキシシンB、
- CTFA名:CI 45425またはオレンジ色10で知られているジヨードフルオレセイン、
- CTFA名:CI 45370またはオレンジ色5で知られているジブロモフルオレセイン、
- CTFA名:CI 45380(Na塩)または赤色22で知られているテトラブロモフルオレセインのナトリウム塩、
- CTFA名:CI 45410(Na塩)または赤色28で知られているフロキシシンBのナトリウム塩、
- CTFA名:CI 45425(Na塩)またはオレンジ色11で知られているジヨードフルオレセインのナトリウム塩、
- CTFA名:CI 45430またはアシドレッド51で知られているエリスロシン、
- CTFA名:CI 45405またはアシドレッド98で知られているフロキシシン。

10

【0236】

これらの染料は、アントラキノン、カラメル、カルミン、カーボンブラック、アズレンブルー、メトキサレン、トリオキサレン、グアジャズレン、チャムズレン、ローズベンガル、エオシン10B、シアノシンおよびダフィニンからも選択することができる。

20

【0237】

これらの染料は、インドール誘導体、例えば、特許FR2651126に記載されているようなモノヒドロキシインドール(すなわち、4-、5-、6-または7-ヒドロキシインドール)あるいは特許EP-B-0425324に記載されているようなジヒドロキシインドール(すなわち、5,6-ジヒドロキシインドール、2-メチル-5,6-ジヒドロキシインドール、3-メチル-5,6-ジヒドロキシインドールまたは2,3-ジメチル-5,6-ジヒドロキシインドール)からも選択することができる。

【0238】

研磨充填剤または剥脱剤

本発明によるすすぎ落とし組成物に用いることができる剥脱剤として、挙げることができる例は、鉱物、植物または有機物由来のスクラビング粒子の剥脱剤などである。したがって、例えば、ポリエチレンビーズまたは粉末、ナイロン粉末、ポリ塩化ビニル粉末、軽石粉末、グラウンドアプリコット種子またはクルミ殻、オガクズ、ガラスビーズおよびアルミナ、ならびにそれらの混合物を用いることができる。SolabiaからのExfogreen(登録商標)(竹エキス)、イチゴそう果のエキス(GreentechからのStrawberry Akenes)、桃種子粉末、アプリコット種子粉末を挙げることができ、最後に、研磨効果を有する植物粉末の分野では、クランベリー種子粉末を挙げることができる。

30

【0239】

本発明により好ましい研磨充填剤または剥脱剤として、桃種子粉末、アプリコット種子粉末、クランベリー種子粉末、イチゴそう果エキスおよび竹エキスが挙げられよう。

40

【0240】

以下の実施例は、本発明を例示するのに役立つ。これらの実施例において、組成物成分の量は、組成物の総重量に対する重量パーセントとして示す。

【0241】

合成の実施例

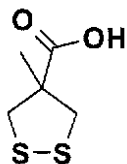
【実施例1】

【0242】

4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボン酸(化合物1)の合成

【0243】

【化 7】



【 0 2 4 4 】

8gのジクロロピバル酸を、冷却器および滴下漏斗を取り付けた250ml三頸フラスコに入れる。酸を80mlの水に溶解し、4.6gの Na_2CO_3 を徐々に加える。10.7gのチオ酢酸カリウムの溶液を1滴ずつ加え、反応媒体を還流させる。14.9gの Na_2CO_3 を加え、媒体を再び還流状態 10
で加熱する。出発物質の消失の後に、7.3mlのDMSOを加え、その後、還流する。沈殿による酸性化および真空中の固体の乾燥の後にジチオランが得られる。淡黄色固体が得られる。

^1H NMR(400MHz, DMSO- d_6): δ ppm 3.69(d, 2H)、2.95(d, 2H)、1.53(s, 3H)、ESI-:

[(M, H) -] = 163m/z

【実施例 2】

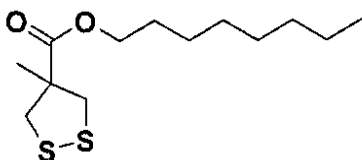
【 0 2 4 5 】

4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボン酸オクチル(化合物9)の合成

【 0 2 4 6 】

【化 8】

20



【 0 2 4 7 】

1gの酸(24)および次に0.8mlの1-クロロ-N,N-2-トリメチルプロペニルアミン(27)を注射器を用いてアルゴン中で100ml三頸フラスコ中の20mlのジクロロメタン中に入れる。混合物を1時間攪拌し、次いで、1.28mlのトリエチルアミン、0.96mlのオクタノールおよび20ml 30
のジクロロメタンを含む-5°Cの反応媒体中に滴下漏斗により1滴ずつ加える。混合物を攪拌する。次いで、反応媒体を水(3×30ml)で洗浄する。水相を3×10mlのEtOAcで抽出する。合わせた有機相を30mlの飽和NaCl水溶液で洗浄し、次いで、 Na_2SO_4 上で乾燥し、ろ過し、次いで、ロータリーエバポレータで真空中(500mバール、T=40°C)で濃縮する。得られる粗生成物は、黄色の油状物である(m=1.25g)。精製は、シリカのカラム上フラッシュクロマトグラフィー(m SiO_2 =40g、100/0および次に98/2ヘプタン/EtOAc勾配で溶出)により行う。

【 0 2 4 8 】

ロータリーエバポレータ(P=100mバール、T=40°C)での画分の濃縮後に、1.08gの予想される純粋な生成物が得られる。 40

黄色油状物。収率=66%、Rf(エステル)=0.16(溶離剤:シクロヘキサン);

^1H NMR(400MHz, DMSO- d_6): δ ppm 4.08(t, 2H)、3.57(d, 2H)、3.02(d, 2H)、1.58(m, 2H)、1.40(s, 3H)、1.29(m, 10H)、0.86(t, 3H)

MS m/z(M+, 277; M+23, 299)。

【 0 2 4 9 】

以下の操作を、求核剤のみを変更して、前述と同じ条件下で行った。

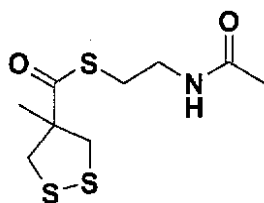
【実施例 3】

【 0 2 5 0 】

S-[2-(アセチルアミノ)エチル]4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボチオエート(化合物13)の合成 50

【0251】

【化9】



【0252】

実施例2の方法と同じ方法:用いる求核剤はN-アセチルシステアミン(0.64ml)である。

10

【0253】

精製は、シリカのカラム上フラッシュクロマトグラフィー(m SiO₂=40g、100/0および次に98/2 DCM/MeOH直線勾配で溶出)により行う。

【0254】

ロータリーエバポレータ(P=200mバール、T=40℃)での画分の濃縮後に、予想される生成物とN,N-2-トリメチルプロピオンアミド(28)との0.32gの混合物が得られる。

濃い黄色液体。収率=10%;Rf(予想される生成物)=0.3;溶離剤:95/5 DCM/MeOH;¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 8.03(t,NH)、3.57(d,2H)、3.18(dt 2H)、3.10(d,2H)、2.96(m,2H)、1.79(s,3H)、1.43(s,3H);MS m/z(M⁺,266;M+23,288)。

【実施例4】

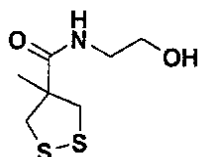
20

【0255】

N-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物14)の合成

【0256】

【化10】



30

【0257】

実施例2の方法と同じ方法:用いる求核剤はエタノールアミン(0.36ml)である。反応媒体をろ過した後に、粗黄色油状物が得られる(m=1.850g)。

【0258】

精製は、シリカのカラム上フラッシュクロマトグラフィー(100/0および次に98/2 DCM/MeOH直線勾配で溶出)により行う。ロータリーエバポレータ(P=500mバール、T=40℃)での画分の濃縮後に、800mgの予想される純粋生成物が黄色油状物として得られる。収率=65%

Rf(予想される生成物)=0.43;溶離剤:9/1 DCM/MeOH

¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 7.80(t,NH)、4.64(t,OH)、3.53(d,2H)、3.40(dt,2H)、3.14(m,2H)、2.99(d,2H)、1.34(s,3H);MS m/z(M⁺,208;M+23,230)。

40

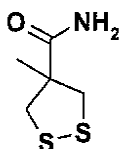
【実施例5】

【0259】

4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物2)の合成

【0260】

【化11】



50

【0261】

実施例2の方法と同じ方法(実施例5-a):用いる求核剤はイソプロパノール中アンモニア(9.5ml)である。反応媒体をろ過した後に、粗黄色油状物が得られる(m=1.853g)。精製は、シリカのカラム上フラッシュクロマトグラフィー(溶離剤:DCM)により行う。ロータリーエバポレータ(P=600mバール、T=40℃)での画分の濃縮後に、500mgの予想される純粋生成物が黄色固体として得られる。収率=52%。

【0262】

あるいは、方法(実施例5-b):1.2当量のトリエタノールアミンを含むTHF中1gの化合物1の溶液に0℃で1.2当量のクロロギ酸イソブチルを加える。室温で2時間の後に、反応媒体を、水中28%またはイソプロパノール中2Nの冷却溶液としてアンモニアに加える。媒体を室温で必要な時間攪拌し、次いで、真空中で濃縮する。次いで、粗生成物をトルエンに溶解し、沈殿により化合物2を得る。収率=60%

Rf(予想される生成物)=0.45;溶離剤:95/5 DCM/MeOH;¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 7.38(s, NH)、7.13(s, NH)、3.53(d, 2H)、2.97(d, 2H)、1.34(s, 3H);ESI-: [(M, H)-]=162m/z;ESI+: [(M, Na)+]=186m/z;ESI+: [(M, H)+]=164m/z;ESI+: [(M, Na, NeOH)+]=218m/z

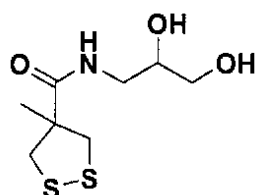
【実施例6】

【0263】

N-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物15)の合成

【0264】

【化12】



【0265】

実施例2の方法と同じ方法:用いる出発酸の量は0.25gであり、用いる求核剤はジメチルジオキサランメタンアミン(0.2ml)である。

【0266】

110mgの予想される純粋生成物が黄色油状物として得られる。収率=26%。

Rf(予想される生成物)=0.51;溶離剤:95/5 DCM/MeOH;¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 7.77(t, 1H: NH)、3.55(dd 4H, H3:ジアステレオ異性体)、3.5(m, 4H, H7:ジアステレオ異性体)、3.20(m, 2H, H8:ジアステレオ異性体)、3.05(dd, 2H: H9およびH9')、2.99(dd, 4H, H5)、1.35(s, 12H, H10+H11:ジアステレオ異性体)、0.9(d, 3H, H6);MS m/z(M+23, 300)。

【0267】

アセトニド形の保護された70mgの純粋生成物および約5gのDowex樹脂を、3mlの水と2mlのTHFの溶液中加入する。反応混合物を室温で20時間、次いで、40℃で40時間攪拌する。

【0268】

樹脂を含む反応媒体を真空中でろ過し、3×10mlの水で、次いで、2×10mlのEtOHで洗浄する。次いで、ろ液をロータリーエバポレータ(P=200mバール、T=40℃)で濃縮して、2つのジアステレオ異性体を含む30mgの黄色油状物を得る。

Rf(予想される生成物)=0.24;溶離剤:9/1 DCM/MeOH;¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 7.80(t, 1H: NH)、4.73(d, OH)、4.50(t, OH)、3.55(d, 4H)、3.4(m, 2H)、3.2(m, 1H)、3.1(m, 2H)、2.99(d, 4H)、1.35(s, 3H);MS m/z(M+, 208; M+23, 230)。

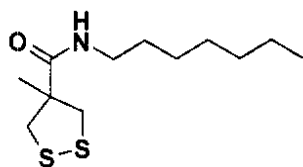
【実施例7】

【0269】

N-ヘプチル-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物10)の合成

【0270】

【化13】



【0271】

実施例2の方法と同じ方法:求核剤は0.22mlのN-ヘプチルアミンである。

10

【0272】

得られる粗生成物は、帯黄色油状物(m=0.27g)である。精製は、シリカのカラム上フラッシュクロマトグラフィー(m SiO₂=12g; 溶離剤:99/1 DCM/MeO)により行う。

【0273】

ロータリーエバポレータ(P=500mバール、T=40℃)での画分の濃縮後に、0.21gの予想される純粋生成物が黄色油状物として得られる。収率=54%。

R_f(予想される生成物)=0.5; 溶離剤:99/1 DCM/MeOH; ¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 7.78(t, NH)、3.53(d, 2H)、3.1(dt, 2H)、2.97(d, 2H)、1.41(tt, 2H)、1.34(s, 3H)、1.23(m, 8H)、0.85(t, 3H); MS m/z(M⁺, 262; M+23, 284)

【実施例8】

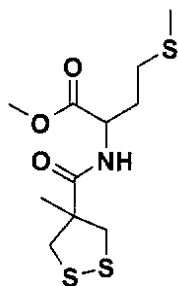
20

【0274】

2-[(4-メチル-1,2-ジチオラン-4-イル)カルボニル]アミノ}-4-(メチルスルファニル)-ブタン酸メチル(化合物12)の合成

【0275】

【化14】



30

【0276】

実施例2の方法と同じ方法:求核剤はL-メチオニンメチルエステルである。

¹H NMR(DMSO-d₆): δ ppm 8.13(d, NH)、4.4(m, 1H)、3.63(s, 3H)、3.58(m, 2H)、3.02(m, 2H)、2.5(m, 2H)、2.04(s, 3H)、1.96(m, 2H)、1.38(s, 3H); MS m/z(M⁺, 310; M+23, 332)

【実施例9】

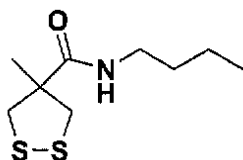
【0277】

40

N-ブチル-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物11)の合成

【0278】

【化15】



【0279】

1mlの無水THF中1gの1,2-ジチオラン-4-メチル-4-カルボン酸に、1.1当量のトリエチル

50

アミンおよび1.1当量のシアノリン酸ジエチルを0℃で加える。1.1当量のn-ブチルアミンを0℃で加え、室温に加温する間に媒体を1時間攪拌する。蒸発および抽出による水性後処理の後に、再濃縮粗反応生成物をシリカのカラム上で精製する(溶離剤:ジクロロメタン)。対象の画分の蒸発後に、黄色油状物が得られる。

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 7.79(t, NH)、3.53(d, 2H)、3.1(dt, 2H)、2.97(d, 2H)、1.41(tt, 2H)、1.34(s, 3H)、1.23(m, 8H)、0.85(t, 3H); MS m/z (M^+ , 262; $M+23$, 284)

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 7.79(t, NH)、3.54(d, 2H)、3.08(dt, 2H)、2.98(d, 2H)、1.40(q, 2H)、1.34(s, 3H)、1.27(m, 4H)、0.87(t, 3H); ESI+: $[(M, Na)^+]=242m/z$

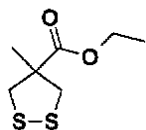
【実施例 10】

【0280】

4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボン酸エチル(化合物4)の合成

【0281】

【化16】



【0282】

20mlのエタノール中1gの4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボン酸にDowex 50WX8スルホン樹脂(Aldrichにより販売されている)を加える。混合物を24時間還流し、次いで、ろ過し、蒸発して、純エチルエステルを得る。

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 4.13(q, 2H)、3.58(d, 2H)、3.02(d, 2H)、1.40(s, 3H)、1.20(t, 3H)

ESI+: $[(2M, Na)^+]=407m/z$

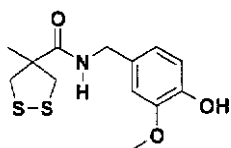
【実施例 11】

【0283】

N-(4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジル)-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物16)の合成

【0284】

【化17】



【0285】

0℃に冷却した(氷浴上)60mlのジクロロメタンに溶解した24.3mモルのジチオラン酸に、24.3mモルのN-ヒドロキシコハク酸イミドを加える。反応媒体を0℃で30分間攪拌する。50mlのジクロロメタン中24.3mモルのDCCの溶液を加え、次いで、混合物を20℃で4時間攪拌する。反応媒体をろ過し、洗浄し、次いでろ液をロータリーエバポレータで真空中40℃で蒸発乾固して、1-{[(4-メチル-1,2-ジチオラン-4-イル)カルボニル]オキシ}ピロリジン-2,5-ジオンを得る。(m=7g、定量的収量)。1.58mモルの1-{[(4-メチル-1,2-ジチオラン-4-イル)カルボニル]オキシ}ピロリジン-2,5-ジオンに、10mlのメチル-THF、3.16mモルの4-(アミノメチル)-2-メトキシフェノールヒドロクロリドおよび3.16mモルのトリエチルアミンを加える。一夜攪拌した後、混合物をろ過し、メチル-THFで洗浄し、次いで、蒸発する。98/2ジクロロメタン/メタノールで溶離するフラッシュクロマトグラフィーにより、黄色油状物の形の化合物16を得る(収率=84%)。

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 1.39(s, 3H); 3.03(d, 2H); 3.56(d, 2H)、3.63(s, 3H, OCH₃)、4.21(d, 2H)、6.64(dd, 1H, Ar)、6.69(d, 1H, Ar)、6.80(d, 1H, Ar)、8.31(t, 1H, NH)、8.79(s, 1H, OH)

ESI+: [(M,H)+]=300m/z

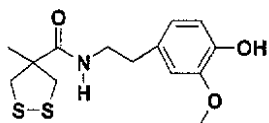
【実施例 1 2】

【0 2 8 6】

N-[2-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)エチル]-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物17)の合成

【0 2 8 7】

【化 1 8】



10

【0 2 8 8】

4-(2-アミノエチル)-2-メトキシフェノールヒドロクロリドを用いる、化合物16と同じ方法。黄色油状物。収率=64%。

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 1.31(s, 3H); 2.63(t, 2H); 2.97(d, 2H); 3.24(m, 2H, NCH₂); 3.53(d, 2H); 3.75(s, 3H, OCH₃); 6.57(dd, 1H, Ar); 6.67(d, 1H, Ar); 6.74(d, 1H, Ar); 8.86(t, 1H, NH); 8.67(s, 1H, OH)

ESI+: [(M,H)+]=314m/z

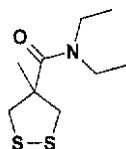
【実施例 1 3】

【0 2 8 9】

N,N-ジエチル-4-メチル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物18)の合成

【0 2 9 0】

【化 1 9】



20

【0 2 9 1】

2.26mmolの化合物1に、5mlの無水ジクロロメタンおよび0.1mlの無水DMFを加える。混合物を0℃に冷却した後、2.7mmolの塩化オキサリルを加える。混合物を20℃で攪拌し、次いで0℃で、2.26mmolのジエチルアミン、5mlの無水ジクロロメタンおよび6.8mmolのジイソプロピルエチルアミンの混合物に加える。反応媒体を20℃で3時間攪拌する。反応が完結したとき、媒体を50mlのジクロロメタンで希釈し、次いで、2×30mlの水および1×50mlの飽和NH₄Cl溶液で洗浄し、次いで、Na₂SO₄上で乾燥し、ロータリーエバポレータで蒸発乾固する。フラッシュクロマトグラフィー(溶離剤:ヘプタン/EtOAc)の後に、黄色油状物の形の化合物18が分離される(収率=48%)。

30

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 1.36(s, 3H); 3.15(d, 2H); 3.50(d, 2H); 3.3(m, 2×2H); 1.07(m, 2×3H)

ESI+: [(M,H)+]=220m/z

40

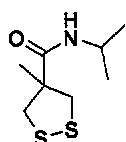
【実施例 1 4】

【0 2 9 2】

4-メチル-N-(1-メチルエチル)-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物20)の合成

【0 2 9 3】

【化 2 0】



50

【0294】

イソプロピルアミンを用いる、実施例19におけると同じ方法。バイジュ色に着色した固体。収率=54%

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 1.06(d, $2 \times 3\text{H}$); 1.33(s, 3H, Hc); 2.99(d, 2H, Hb); 3.56(d, 2H, Ha); 3.88(m, 1H)、

ESI+: [(M, H)+]=206m/z

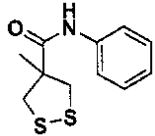
【実施例15】

【0295】

4-メチル-N-フェニル-1,2-ジチオラン-4-カルボキサミド(化合物21)の合成

【0296】

【化21】



【0297】

アニリンを用いる、実施例19におけると同じ方法。黄色油状物。収率=70%

^1H NMR(DMSO- d_6): δ ppm 1.51(s, 3H, Hc); 2.99(d, 2H, Hb); 3.75(d, 2H, Ha)、7.08(t, 1H, Ar)、7.3(t, 2H, Ar)、7.60(d, 2H, Ar)、9.56(s, 1H, NH)

ESI+: [(M, H)+]=240m/z

【0298】

処方16~19の実施例

【0299】

【表3】

組成	実施例 16(*)	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
安息香酸C ₁₂ /C ₁₅ アルキル	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
モノステアリン酸グリセリル/ステアリン酸 PEG(100EO)混合物	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ポリアクリルアミド(および)C ₁₃ ~C ₁₄ イソパラフィン(および)Laureth-7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
本発明の化合物9	-	10.0	-	-	-
本発明の化合物10	-	-	10.0	-	10.0
本発明の化合物1	-	-	-	10.0	-
本発明の化合物2	-	-	-	10.0	-
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾ イルメタン(Parsol 1789)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
グリセロール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
脱塩水	十分量 100	十分量 100	十分量 100	十分量 100	十分量 100

(*)本発明外

【0300】

4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンの光安定化

方法の原理

約20 μm の厚さの薄膜として広げた製剤の太陽シミュレータへの曝露により引き起こされるジベンゾイルメタン誘導体の損失率を測定する。

【0301】

評価は、薄膜の抽出後の溶液としてのスクリーニング剤のHPLC分析により、照射サンプルと非照射サンプルとを比較することによって行う。

【0302】

用いる材料および条件

これらのエマルジョンをシリカディスクの急速冷凍表面上に約20 μm の厚さの薄膜として広げる。正確な量は、重量測定により決定する。3つの薄膜を、21.6J/cm²の線量のUVA(UVAへの1時間の曝露に相当する)を送出する81017フィルターおよび二色性鏡を備えた4インチの出口部を装着したOriel 1000W太陽シミュレータに曝露する。他の3つの薄膜を参照とする。サンプルは、水平位置で曝露する。

10

【0303】

UV計:1つはUVA用、他はUVB用の2つの読取りヘッドを装着したOsram Centra装置。シミュレータ/UV計アセンブリは、分光放射測定により年1回較正されている。

【0304】

放射照度測定は、サンプルの位置に読取りヘッドを置くことにより、曝露の開始時にを行い、記録する。

【0305】

放射照度は、UVBが0.35~0.45mW/cm²であり、UVAが14~16mW/cm²である。

20

【0306】

曝露の終了時に、各支持ディスクを10mlの適切な溶媒(一般的にEtOH)を含む600mlジャーに入れる。アセンブリを超音波槽中に5分間入れる。

【0307】

次いで、溶液を、用いるHPLC分析装置に適合する支持体に適するフラスコに移す。

【0308】

分析条件は、試験する活性物質との関連で調節してもよい。

【0309】

残存ブチルメトキシジベンゾイルメタン含量をクロマトグラフィー、すなわち、ダイオードアレイ検出器を備えたHPLCチェイン(Waters)により測定する。

30

【0310】

式(I)のジチオランベースの化合物を含まない同じ支持体(式1比較例)における照射後の残存ブチルメトキシジベンゾイルメタン(アボベンゾン(avobenzone))含量も測定する。

【0311】

残存含量(%)の計算は、下記のようにUVに曝露したサンプルと曝露しないサンプルについて得られた平均値から行う。

【0312】

【表 4】

組成	1 時間の UVA 曝露の後の アボベンゾンの残存パーセント
実施例 16(本発明外)(ジベンゾイルメタン単独)	・ 21.0 ± 1.5
実施例 17:化合物9+ジベンゾイルメタン	・ 89.5 ± 1.0
実施例 18:化合物10+ジベンゾイルメタン	・ 87.5 ± 1.7
実施例 19:化合物1+ジベンゾイルメタン	・ 83.1 ± 0.9
実施例 20:化合物2+ジベンゾイルメタン	・ 73.7 ± 1.5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
A 6 1 K 8/28 (2006.01) A 6 1 K 8/28
A 6 1 K 8/19 (2006.01) A 6 1 K 8/19
A 6 1 K 8/06 (2006.01) A 6 1 K 8/06

(72)発明者 カリーヌ・ルセッソーレバニール
フランス・9 2 5 0 0・レール＝マルメゾン・アヴニュ・デュ・1 8・ジュアン・1 9 4 0・レジ
ダンス・“ラ・ボワシエール”・1 1

(72)発明者 ベノワ・ミューラー
フランス・7 5 0 1 0・パリ・ケ・ドゥ・ジュマプ・1 6 8

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特表2 0 0 4－5 1 9 4 8 3 (J P, A)
特開2 0 0 2－1 9 3 9 6 2 (J P, A)
特開2 0 0 5－0 6 0 3 9 8 (J P, A)
特表2 0 1 0－5 2 0 3 3 3 (J P, A)
特表2 0 0 4－5 1 9 4 6 0 (J P, A)
国際公開第9 8／0 2 3 6 0 6 (W O, A 1)
特開平0 8－2 2 5 4 3 6 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
A 6 1 K 8／0 0－8／9 9
A 6 1 Q 1／0 0－9 0／0 0

C A p l u s／R E G I S T R Y (S T N)